Zur Partialreduktion orthosubstituierter Nitroverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

vorgelegt von

Walter Tischner

aus **Leipzig.**

ACAD. MED. BAT. BIBL.

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1910.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Beckmann und **Hantzsch.**

Leipzig, den 7. Dezember 1909.

Der Procancellar.

Rohn.

Parallel-Publikationen.

Abschnitt III und IV (Reduktion und Bromierung der o-Nitrophenylpropiolsäure) = Berl. Ber. **42,** 4555 und 4566. —

Abschnitt I und II sollen später zusammen mit Arbeiten G. Hellers in den Berichten publiziert werden.

Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545810_0073

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. E. Beckmann,

erlaube ich mir an dieser Stelle für das mir jederzeit bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Zu besonderem Danke bin ich auch

Herrn Privatdozent Dr. G. Heller

verpflichtet, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und mich bei derselben durch seine Ratschläge in liebenswürdigster Weise unterstützte.

Inhalt.

Seite

Einleitung 9

I. Reduktion von o-Nitrozimtaldehyd, o-Nitrophenylmilchsäure-Aldehyd und dessen α-Methylderivat 12

Darstellung des o-Nitrophenylmilchsäure-Aldehyds 13

Reduktion des o-Nitrophenylmilchsäure-Aldehyds 14

Chinolinbichromat 14

Chinolinjodmethylat 15

Kondensationsversuche mit o-Nitrobenzaldehyd 15

o-Nitrobenzaldehyd und Propionaldehyd 17

Reduktion des Kondensationsproduktes 17

β-Methylchinolin 17

Pikrat 18

Jodmethylat 18

Salzsaures Salz 18

Quecksilberchlorid-Doppelsalz 19

II. Reduktion der o-Nitrozimtsäure und ihres Dibromides 21

Darstellung der o-Nitrozimtsäure 23

Reduktion der o-Nitrozimtsäure 23

o,o'-azoxyzimtsaures Natrium 24

o,o'-Azoxyzimtsäure 25

o,o'-Azoxyzimtsäure-Dimethylester 26

Verhalten der o-Nitrophenyl-Dibrompropionsäure 26

Darstellung des o-Nitrozimtsäure-Dibromides 28

Reduktion des Dibromides 28

o-Benzoylaminozimtsäure 28

o-Acetaminozimtsäure 29

o-Acetaminozimtsäure-Methylester 30

o-Diacetaminozimtsäure-Anhydrid 30

o-Diacetaminozimtsäure 32

III Reduktion der o-Nitrophenylpropiolsäure 34

Allgemeines 34

Homanthroxansäure 36

γ-Ketohydrokarbostyril 41

β-Oxy-γ-Ketohydrokarbostyril 43

Seite

Experimentelles 46
Darstellung der o-Nitrophenylpropiolsäure 46
Reduktion der o-Nitrophenylpropiolsäure 46
Homanthroxansäure 46
Silbersalz der Homanthroxansäure 48
Dekarboxylierung der Homanthroxansäure 49
Methylanthroxan (Methylbenzisoxazol) 49
o-Acetamino-Acetophenon 50
Isonitrosierung der Homanthroxansäure 50
Anthroxan-Aldoxim 50
Reduktion der Homanthroxansäure 52
γ-Ketohydrokarbostyril 52
γ-Keto-Benzoylhydrokarbostyril 54
Natriumsalz des γ-Ketohydrokarbostyrils 55
Salzsaures Salz des γ-Ketohydrokarbostyrils 56
Umlagerung der Homanthroxansäure 57
β-Oxy-γ-Ketohydrokarbostyril 57
Dibenzoat des β-Oxy-γ-Ketohydrokarbostyrils 58
Reduktion des β-Oxy-γ-Ketohydrokarbostyrils 59
IV. Anhang: Bromierung der o-Nitrophenylpropiolsäure . 60
o-Nitrophenyl-Dibromakrylsäure 61
o-Nitrophenyl-Tetrabromäthan 63
Zusammenfassung 64

Einleitung.

Die Kenntnis der zahlreichen Zwischenstufen, die eine Nitroverbindung bei ihrem Übergange in ein Amin durchlaufen kann, fand vor kurzem eine wertvolle Bereicherung durch die Arbeiten G. Hellers[1]), dem es in einem einzelnen Falle gelang, das labile Primärprodukt der Reduktion in Gestalt eines Dihydroxylamin-Derivates zu fassen. Charakteristisch für diesen Stoff war vor allem die leichte Überführbarkeit in ein Nitrosoderivat unter Abspaltung von Wasser. Verfasser konnte auf Grund seiner Untersuchungen ein erweitertes Reduktionsschema aufstellen, in welches sich alle vorkommenden Fälle zwanglos einordnen.[2])

Es lag nahe, die von Heller angewandten Reduktionsbedingungen (verdünnte Essigsäure und Zinkstaub, bei 0°) auch auf andere Nitroverbindungen zu übertragen; von dem Autor und seinen Mitarbeitern sind auch bereits zahlreiche derartige Reduktionen ausgeführt worden. Allerdings ist es bis jetzt noch nicht gelungen, in einem zweiten Falle die Partialreduktion bei der Dihydroxylamin-Stufe aufzuhalten; doch ist deren intermediäre Existenz mehrfach sehr wahrscheinlich gemacht worden.

Es gelangten hauptsächlich orthosubstituierte Nitroverbindungen zur Untersuchung, weil bei diesen mit der Möglichkeit zu rechnen war, daß labile Zwischenformen durch Ringschluß in stabile Körper übergehen und so isoliert werden könnten.

---

[1]) Berl. Ber. **39**, 2339 (1906).
[2]) Berl. Ber. **41**, 2691 (1908).

Trotz der übereinstimmenden Bedingungen sind die Resultate der Reduktionen außerordentlich verschieden. Es kommt vor, daß von nahe verwandten Stoffen der eine sehr schwierig, der andere leicht und vollständig bis zur Aminstufe reduziert wird. Für diese Variabilität konnte nur in einzelnen Fällen eine genügende Erklärung gefunden werden.

Hiervon abgesehen, kann man die bisher untersuchten Verbindungen nach ihrem Verhalten bei der Reduktion in die folgenden beiden Hauptgruppen einteilen:

1. Die primär entstehende (hypothetische) Dihydroxylaminverbindung ist relativ beständig und neben der Monohydroxylaminform in der Reduktionslösung vorhanden.

   Dann bildet sie entweder mit dieser eine Molarverbindung [o-Nitromandelsäurenitril[1])] oder kondensiert sich mit ihr zu einem Azoxyderivat [o-Nitrobenzoesäure[2]), o-Nitrozimtsäure[3]), o-Nitrobenzylalkohol[4])].

2. Das Primärprodukt ist relativ unbeständig.

   Dann tritt weitere Reduktion zur Hydroxylaminstufe ein. Diese kann entweder isoliert werden [Nitrobenzol[2])], oder sie schließt sich zum Ring [o-Nitrobenzaldehyd,[2]) o-Nitrophenylmilchsäure-Methylketon,[5]) o-Nitrobenzamid[4])], oder endlich sie wird weiter reduziert [o-Nitromandelsäure,[1]) o-Nitrophenyl-Dibrompropionsäure[6]) u. a. m.].

Natürlich gibt es auch Übergänge zwischen den einzelnen Gruppen; hier könnte man beispielsweise die unter 1. angeführte o-Nitrozimtsäure einreihen, die Azoxy- und Aminoverbindung liefert.

Auch die Reduktion mit Zinkstaub in schwach ammoniakalischer Lösung ist mehrfach untersucht worden. Die Ver-

---

[1]) Berl. Ber. **39**, 2340 (1906).
[2]) Berl. Ber. **41**, 2689 (1908).
[3]) Diese Dissertation, S. 22.
[4]) Edmund Weidner, demnächst erscheinende Dissertation.
[5]) Berl. Ber. **41**, 2692 (1908).
[6]) Diese Dissertation, S. 26.

hältnisse liegen hier ähnlich, scheinen aber besonders geeignet zu sein für die Erhaltung der Hydroxylaminform, bezw. für die Bildung eines Ringes aus dieser [o-Nitromandelsäure,[1]) o-Nitrophenylpropiolsäure[2])].

Im folgenden soll näher eingegangen werden auf die Reduktion dreier verwandter o-Nitroaldehyde (o-Nitrozimtaldehyd, o-Nitrophenylmilchsäure-Aldehyd und dessen α-Methylderivat), sowie der o-Nitrozimtsäure und ihres Dibromides, sämtlich in essigsaurer Lösung. Ausführlich behandelt wird die Reduktion der o-Nitrophenylpropiolsäure, und anhangsweise werden Bromierungsversuche mit derselben Säure angeführt.

---

[1]) Berl. Ber. **42**, 473 (1909).

[2]) Diese Dissertation, S. 34.

I. Reduktion von o-Nitrozimtaldehyd, o-Nitrophenylmilchsäure-Aldehyd und dessen α-Methylderivat.

Wenn es sich darum handelte, die Zwischenstufen der Reduktion durch Ringschluß zu stabilisieren, so mußten hierzu besonders ortho-Nitroaldehyde geeignet sein, da die Reaktionsfähigkeit der Karbonylgruppe einen Zusammenschluß mit der benachbarten Seitenkette außerordentlich begünstigt. Daß nicht nur die Amino-, sondern auch die Hydroxylamino-Gruppe mit dem Karbonylradikal reagieren kann, beweist die Bildung des Anthranils; ferner haben auch Heller und Sourlis[1]) bei der Reduktion des o-Nitrophenylmilchsäure-Methylketons — infolge Umlagerung der Hydroxylaminform — einen sauerstoffhaltigen Ring bekommen. Die intermediäre Bildung eines Dihydroxylaminderivats wäre also mit Sicherheit bewiesen worden, wenn man bei der Reduktion eines o-Nitroaldehyds einen Ring mit 2 O-Atomen erhalten hätte.

Diese Hoffnung scheiterte aber an dem großen Polymerisationsbestreben der Aldehyde. In allen untersuchten Fällen ist das Resultat das gleiche: Die primären Reduktionsstufen polymerisieren sich zu indifferenten, amorphen Stoffen, die einer weiteren Reaktion nicht zugänglich sind. Nur etwa ein Drittel wird bis zur Aminstufe weiter reduziert und bildet einen sauerstoff-freien Ring. Weitgehende Änderungen der Reduktionsbedingungen — selbst Anwendung von Wasserbad-Temperatur und Ersatz der Essigsäure durch Mineralsäure — beeinflußten dieses Ergebnis nicht wesentlich.

---

[1]) Berl. Ber. **41**, 2692 (1908).

Was zunächst den o-Nitrozimtaldehyd anbetrifft, so wurde v. Baeyers[1]) Angabe, daß man bei der Reduktion Chinolin erhalte, in allen Fällen bestätigt gefunden. Die Ausbeute betrug durchschnittlich etwa 30% d. Th. Der Rest des Aldehyds geht in die erwähnten amorphen, nicht kristallinisch zu erhaltenden Produkte über; sie sind zum großen Teil rot gefärbt (Azoxyderivate?).

Die näheren Reduktionsbedingungen waren die gleichen wie im folgenden Falle; identifiziert wurde das Chinolin durch sein Bichromat und Jodmethylat.

Der o-Nitrophenylmilchsäure-Aldehyd ist im freien Zustande nicht in kristallisierter Form bekannt. Es wurde deshalb seine Molarverbindung mit Acetaldehyd verwandt, welche nach v. Baeyers[1]) Vorschrift leicht rein zu erhalten ist; der Zusammenhalt mit dem aliphatischen Aldehyd ist zudem so locker, daß er auf den Gang der Reaktion keinen nachweisbaren Einfluß hat.

Die Reduktion dieses Stoffes ist bisher noch nicht untersucht worden. Da er ein niederes Homologes des o-Nitrophenylmilchsäure-Methylketons ist, hätte man auch ein ähnliches Resultat bei der Reduktion erwarten können. Er verhält sich aber genau so wie der o-Nitrozimtaldehyd, gibt amorphe Produkte mit denselben Eigenschaften und Chinolin in nahezu gleicher Ausbeute. Diese Abweichung ist einerseits unschwer zu erklären durch das größere Polymerisationsbestreben der Aldehyde gegenüber dem der Ketone. Andererseits steht der Milchsäurealdehyd ja auch in naher Beziehung zu dem Zimtaldehyd; er unterscheidet sich von diesem nur durch den Mehrgehalt der Elemente des Wassers und läßt sich leicht in ihn überführen.

Darstellung des o-Nitrophenylmilchsäure-Aldehyds.

Zu einer Lösung von 9 g reinen o-Nitrobenzaldehyds in 30 g frisch destilliertem Acetaldehyd wird nach v. Baeyer[2])

[1]) Berl. Ber. **16,** 2207 bezw. 2205 (1883).

[2]) loc. cit.

2prozentige Natronlauge tropfenweise zugefügt. Die Kondensation gelingt sicher, wenn man die Temperatur durch Eiskühlung zwischen 10° und 15° hält; erst wenn das Gemisch deutlich alkalisch reagiert (Gelbfärbung!), läßt man sie auf 20° steigen. Im übrigen verfährt man wie loc. cit. angegeben. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 80—85% d. Th.

Besser als aus Äther kristallisiert der Milchsäurealdehyd aus Benzol, wenn man nur schwach erhitzt und ein wenig Acetaldehyd hinzufügt, um einer Spaltung der Molarverbindung vorzubeugen.

Reduktion des o-Nitrophenylmilchsäure-Aldehyds.

5 g des Aldehyds werden in 40 g Eisessig unter ganz schwachem Erwärmen gelöst, 5 g Wasser zugesetzt und unter Kühlung und gutem Umschütteln allmählich 5 g Zinkstaub eingetragen. Das Reaktionsgemisch wird dann 12 Stunden unter häufigem Umrühren sich selbst überlassen (Zimmertemperatur).

Die anfangs farblose Flüssigkeit färbt sich im Verlauf der Reduktion dunkelrot, außerdem scheidet sich etwas Zinksalz ab. Durch Versetzen mit Wasser kann man das Polymerisationsprodukt ausfällen. Es ist im allgemeinen schwer löslich, leicht nur in Eisessig und Chloroform mit tiefroter Farbe; Wasser bezw. Ligroin fällen es aus diesen Lösungen amorph aus.

Zur Gewinnung der Base macht man die Reduktionslösung nach der Filtration vom Zinkschlamm mit starker Lauge alkalisch, destilliert im Dampfstrom, ätherт aus und trocknet mit Kali. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibt fast 1 g Chinolin.

Chinolinbichromat

Das Salz wurde dargestellt durch Lösen des erhaltenen Öles in Salzsäure und Versetzen mit Kaliumbichromat. Aus Wasser kristallisierte es in goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 164°—167°.[1]) Ein aus reinem Chinolin dargestellter Typ verhielt sich ebenso.

[1]) Rec. d. trav. chim. **1**, 13 (Beilst. IV, 248).

Chinolinjodmethylat

1 g Öl wurde mit 3 g Jodmethyl gemischt; schon nach kurzem Stehen trat von selbst Vereinigung ein. Die gebildeten Kristalle wurden zweimal aus Methylalkohol umgelöst und im Vakuum scharf getrocknet. Sie schmolzen bei 134°—136°, ein Vergleichspräparat bei 134°—135° (Marckwaldt[1]) gibt 133° an); ein Gemisch zeigte keine Depression.

0,1539 g Substanz gaben 6,9 ccm N (trocken); 17,8°; 757 mm.

	N
Ber. für $C_{10}H_{10}NJ$	5,18 %
Gef.	5,24 %.

Kondensationsversuche mit o-Nitrobenzaldehyd.

Wenn es gelungen wäre, ein dem o-Nitrophenylmilchsäure-Aldehyd analoges Kondensationsprodukt aus o-Nitrobenzaldehyd und Formaldehyd darzustellen, so hätte man bei der Reduktion die Bildung eines Indolderivates erwarten können. Die beiden Aldehyde zeigen aber nicht die geringste Neigung, sich zu vereinigen; eine große Zahl dahin zielender Versuche verlief vollständig negativ.

Erwähnt sei nur der folgende:

Gleiche Mengen o-Nitrobenzaldehyd und Formaldehyd (40 %) wurden mittels Alkohol in Lösung gebracht und nach Zugabe einiger Tropfen Salzsäure als Katalysator mehrere Tage sich selbst überlassen. Wasser fällte dann ein Acetal, das durch Schütteln mit Bisulfitlösung gereinigt wurde. Beim Verseifen lieferte es Nitrobenzaldehyd und Formaldehyd. Es handelte sich jedoch lediglich um ein Gemisch, denn die Vakuumdestillation ergab reines o-Nitrobenzaldiäthylacetal[2]) vom Siedepunkt (4 mm) 124°—126°, mit den richtigen Analysenwerten:

---

[1]) Berl. Ber. **33,** 1884 (1900).

[2]) Vgl. Kliegl, Berl. Ber. **40,** 4941 (1907).

0,1552 g Substanz gaben 0,3323 g CO_2 und 0,0984 g H_2O;
0,2317 g „ „ 12,9 ccm N; 20°; 752 mm.

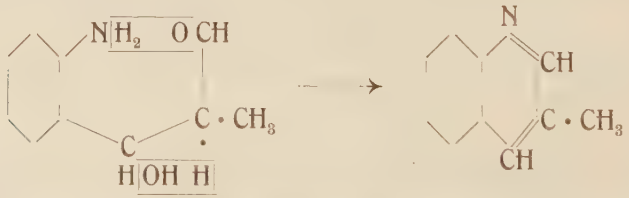
	C	H	N
Ber. für $C_{11}H_{15}O_4N$	58,64	6,71	6,22 %
Gef.	58,39	7,09	6,42 %.

Bei der Reduktion nach der Hellerschen Methode verhielt sich das Acetal genau wie der Aldehyd[1]); es lieferte:

1. Anthranil (Quecksilber-Doppelsalz, Smp. 178°),
2. o-Aminobenzaldehyd (Phenylhydrazon, Smp. 220°–222°).

Im Gegensatz zum Formaldehyd kondensiert sich Propionaldehyd sehr leicht mit o-Nitrobenzaldehyd. Hier hat man dafür mit der Schwierigkeit zu kämpfen, daß das primäre Produkt — ebenso wie beim Milchsäurealdehyd — nicht kristallinisch zu erhalten ist; es existiert aber auch keine charakterisierte Molarverbindung wie bei jenem. Versuche, durch Wasserentziehung mit Acetanhydrid, sowie durch Oxydation mit Silberoxyd den entsprechenden Cinnamylaldehyd resp. die Säure zu erhalten, ergaben ebenfalls nur ölige Produkte.

Daß man es aber wirklich mit dem erwarteten o-Nitro-β-Phenyl-α-Methylmilchsäure-Aldehyd zu tun hatte, erwies die Reduktion nach der Hellerschen Methode, die genau so verlief wie in den anderen Fällen und neben rotgefärbten Polymerisationsprodukten mit leidlicher Ausbeute β-Methylchinolin lieferte:



Es dürfte hierdurch eine nicht unvorteilhafte Synthese dieser Base gegeben sein, welche die bisher nötige, immerhin umständliche Reindarstellung des o-Aminobenzaldehyds um-

[1]) Berl. Ber. **41**, 2689 (1908).

geht,[1]) zumal durch Anwendung energischerer Reduktionsmittel, wie Zinnchlorür, die Ausbeute bedeutend erhöht wird.

o-Nitrobenzaldehyd und Propionaldehyd.

Eine Lösung von gleichen Teilen Nitrobenzaldehyd und Propionaldehyd wird mit einem Überschuß verdünnter Bisulfitlösung 2—3 Tage unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, wobei sich das Kondensationsprodukt als schweres Öl zu Boden setzt.

Rascher, aber weniger rein erhält man dasselbe, wenn man die Lösung der Aldehyde unter Eiskühlung und gutem Schütteln mit schwachem Barytwasser versetzt, bis die alkalische Reaktion bestehen bleibt und sich eine dickflüssige Masse abgeschieden hat. Man neutralisiert dann, nimmt mit Äther auf und schüttelt zwecks Entfernung überschüssiger Aldehyde mehrmals mit Sulfitlauge und Wasser. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein dickes Öl; durch Spuren indigoiden Farbstoffs ist es oft grün gefärbt, mit roter Fluoreszenz. Gegenüber fuchsinschwefliger Säure und Silbernitrat zeigt es aldehydische Eigenschaften, löst sich aber bei Zimmertemperatur nicht in Bisulfit. Selbst bei 4 mm Druck destilliert es nicht unzersetzt.

Reduktion des Kondensationsproduktes.

β-Methylchinolin

Das Kondensationsprodukt wird in der vierfachen Menge Eisessig gelöst, ebensoviel Wasser zugegeben und, wie auf Seite 14 beschrieben, reduziert, filtriert, alkalisch gemacht und das abgeschiedene Öl mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wird ausgeäthert, dem Äther durch verdünnte Salzsäure die Base entzogen und mit Sublimatlösung als Quecksilber-Doppelsalz gefällt. Nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol wird dieses mit Soda im Dampfstrom zerlegt.

---

[1]) Vgl. W. Wislicenus, Berl. Ber. **42**, 1144 (1909).

Die so erhaltene Base ist vollständig farblos, stark dispergierend und erstarrt im Kältegemisch. Ausbeute ca. 25% d. Th. auf Nitrobenzaldehyd berechnet. (Vgl. S. 17).

Ihre Salze sind in Wasser fast ausnahmslos leicht löslich. Außer der Quecksilberverbindung und dem Pikrat kristallisierte nur das Bichromat ein wenig aus der wässrigen Lösung. Das ferrocyanwasserstoffsaure Salz ist gänzlich unlöslich.

Identifiziert wurde die Base durch den Schmelzpunkt des Pikrats und die Analyse des salzsauren Salzes. Letzteres sowie das Quecksilber-Doppelsalz wurden neu dargestellt.

Pikrat

Man erhält das Pikrat aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes oder aus der ätherischen der Base, im letzten Falle durch alkoholische Pikrinsäure. Aus Alkohol kristallisiert es, in Übereinstimmung mit der Literatur,[1]) in feinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 187°. Aus Wasser erhält man es in zwei dimorphen Modifikationen, einer nadeligen (Smp. 187°) und einer körnig-prismatischen (Smp. 190°). Sie sind leicht zu trennen durch Behandeln mit viel kaltem Alkohol, in dem sich nur die Nadeln lösen. Kristallisiert man die hochschmelzenden Körner aus Alkohol um, so erhält man wieder Nadeln vom Schmelzpunkt 187°.

Jodmethylat

Man löst die Base in der dreifachen Menge Benzol, gibt die dreifache Menge Jodmethyl zu und erwärmt ganz schwach. Orangefärbung kennzeichnet den Eintritt der Reaktion. Die abgeschiedenen gelben Kristalle werden aus absolutem Methylalkohol umkristallisiert, sie schmelzen unter Rotfärbung bei 218° [Döbner, v. Miller[2]) 221°].

Salzsaures Salz

Versetzt man die ätherische Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure in geringem Überschuß, so fällt das Salz

[1]) v. Miller und Kinkelin, Berl. Ber. **20,** 1917 (1887).
[2]) Berl. Ber. **18,** 1642 (1885).

in kleinen, schneeweißen Nadeln aus, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol-Äther bei 228°—230° anscheinend unzersetzt schmelzen. Außer in Wasser löst es sich leicht in Chloroform, etwas schwerer in Alkohol und Benzol. Es ist nur wenig hygroskopisch.

Analyse.

0,1523 g Substanz gaben 0,3738 g CO_2 und 0,0808 g H_2O;
{ 0,1540 g „ „ 10,4 ccm N; 17°; 735 mm;
{ 0,1660 g „ „ 11,3 ccm N; 20°; 752 mm;
0,1699 g „ „ 0,1359 AgCl.

	C	H	N	Cl
Ber. für $C_{10}H_{10}NCl$	66,84	5,61	7,80	19,75 %
Gef.	66,94	5,94	{ 7,69 / 7,85	19,78 %.

Quecksilberchlorid-Doppelsalz

Das Doppelsalz bildet sich durch Zusatz überschüssiger Sublimatlösung zu einer Lösung der Base in verdünnter Salzsäure. Aus absolutem Alkohol kristallisiert es in farblosen, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 164°—165°. Durch Soda wird es im Dampfstrom quantitativ zerlegt.

0,1934 g Substanz gaben 6,45 ccm N; 16°; 758 mm.

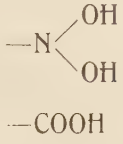
	N
Ber. für $3\,C_{10}H_9N, HCl + 2\,HgCl_2$	3,89 %
Gef.	3,93 %.

Die obige Formulierung, wonach auf 1 Mol salzsaures Methylchinolin $^2/_3$ Mol Quecksilberchlorid kommen, findet eine weitere Stütze in der Tatsache, daß bei einem möglichst quantitativ ausgeführten Versuche aus 4,0 g Salz durch Zerlegung mit Soda 1,5 g Base erhalten wurden. Berechnet: 1,59 g. Vgl. folgende Tabelle:

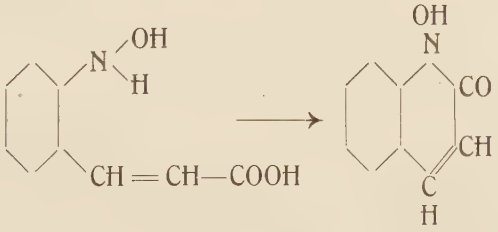
Formel	Berechnet: N (%)	Berechnet: Base aus 4,0 g Salz
$C_{10}H_9N, HCl + HgCl_2$	3,11	1,27 g
$2\,C_{10}H_9N, HCl + HgCl_2$	4,45	1,82 g
$3\,C_{10}H_9N, HCl + 2\,HgCl_2$	3,89	1,59 g
Gefunden:	3,93	1,5 g

II. Reduktion der o-Nitrozimtsäure und ihres Dibromids.

Weniger gut als die Karbonyl- eignet sich die Karboxylgruppe zum Ringschluß. Eine innere Kondensation der Gruppierung



war wegen der Überladung mit Sauerstoff von vornherein ausgeschlossen; wohl aber hätten o-Hydroxylaminosäuren die noch unbekannten N-Oxyderivate des (Dihydro-) Chinolins liefern können, z. B.



Nach den bisherigen Erfahrungen scheinen diese jedoch nicht existenzfähig zu sein. Bei den untersuchten Säuren, der o-Nitrozimtsäure und ihrem Dibromid, konnte ein Ringschluß überhaupt nicht konstatiert werden.

Bekannte Reduktionsprodukte der o-Nitrozimtsäure sind o-Aminozimtsäure,[1]) Karbostryril,[2]) 6-Amino-3-Oxyzimt-

[1]) Tiemann, Oppermann, Berl. Ber. **13**, 2061 (1880) und zahlreiche spätere Autoren.

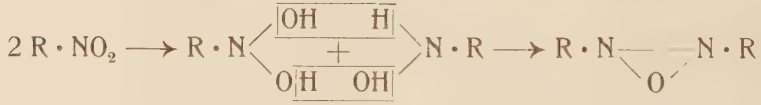
[2]) Morgan, Jahr.-Ber. F. d. Ch. 1877, 788 [Centr.-Bl. 1878, 163].

säure,[1]) Indol.[2]) Das Dibromid ist nur in Indol übergeführt worden.[3])

Die o-Nitrozimtsäure ist außerordentlich schwer reduzierbar. Von Zinkstaub und Essigsäure wurde sie unter den üblichen Reduktionsbedingungen (0°) überhaupt nicht verändert, bei Zimmertemperatur kaum. Selbst bei 60° blieb ein beträchtlicher Teil der Säure unangegriffen; außerdem entstand hauptsächlich Aminosäure und nicht faßbare Nebenprodukte.

Es gelang dann, durch Anwendung von Natriumacetat bei gelinder Wärme, einen einigermaßen befriedigenden Reaktionsverlauf herbeizuführen. Außer etwa 50% d. Th. Aminozimtsäure wurden hierbei 10% o,o'-Azoxyzimtsäure erhalten. Karbostyril konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Die Entstehung einer Azoxyverbindung in saurer Lösung ist bereits von Heller und Sölling[4]) bei der analog ausgeführten Reduktion der o-Nitrobenzoesäure beobachtet worden. Es liegt nahe, anzunehmen, daß hierbei intermediär Mono- und Dihydroxylaminderivat nebeneinander gebildet werden; durch Kondensation unter Abspaltung von 2 Molekülen Wasser könnte dann leicht die Azoxyverbindung entstehen:



C. Marie[5]) hat die m- und p-Azoxyzimtsäure auf elektrolytischem Wege gewonnen; die o-Säure konnte er jedoch auf diese Weise nicht erhalten. Die von mir dargestellte Verbindung gliedert sich den beiden bekannten als vollständiges Analogon aufs beste an.

Die Azoxysäure gibt mit warmer konzentrierter Schwefelsäure eine orangerot gefärbte Lösung, die sich bei stärkerem

---

[1]) Gattermann, Berl. Ber. **27**, 1936 (1894).
[2]) v. Baeyer, Berl. Ber. **2**, 680 (1869).
[3]) Derselbe, Berl. Ber. **13**, 2257 (1880).
[4]) Berl. Ber. **41**, 2689 (1908).
[5]) Compt. rend. **140**, 1248 (1905) [Centr.-Bl. 1905, II, 45].

Erhitzen bräunt. Aus ihrer Lösung in Alkali fällt Kohlensäure ein Gemisch des Natriumsalzes mit freier Säure. Während die Säure selbst fast von keinem Solvens aufgenommen wird und daher schwer rein zu erhalten ist, kristallisiert das Natriumsalz glatt aus Sodalösung, ist also leicht zugänglich. Der Methylester läßt sich aus dem Silbersalz darstellen.

Die o-Azoxyzimtsäure ist von den 3 Isomeren am wenigsten gegen Erhitzen beständig. Während die p-Säure überhaupt nicht und die m-Säure erst bei 337° schmilzt, zersetzt sich die o-Verbindung schon bei 218°. Auch scheint sie von den dreien die intensivste Körperfarbe zu besitzen. —

Die schwere Reduzierbarkeit der o-Nitrozimtsäure zeigte sich auch beim Behandeln mit Zinkstaub und Ammoniak. Selbst nach ½stündiger Einwirkung bei 60° war der größte Teil unverändert; außerdem entstand ein labiles Nebenprodukt, das sich in alkalischer Lösung durch Einwirkung der Luft tief grün färbte. In geringer Menge wird dieses übrigens auch in essigsaurer Lösung gebildet.

Darstellung der o-Nitrozimtsäure.

Die Säure wurde nach der Perkinschen Methode bereitet. Obwohl von rohem o-Nitrobenzaldehyd ausgegangen wurde, waren die Ausbeuten sehr gut (durchschnittlich 100% des Aldehyds = 78,3% d. Th.). Es seien deshalb die Versuchsbedingungen mitgeteilt:

27 g o-Nitrobenzaldehyd werden mit 15 g wasserfreiem Natriumacetat und 50 g Acetanhydrid 7—8 Stunden im Ölbad auf 170°—180° (Badtemperatur) erhitzt; das Reaktionsgemisch gießt man noch heiß in Wasser. Aus viel 33prozentigem Alkohol umkristallisiert, wird die Säure auf der Nutsche mit Wasser, dann mit Alkohol (96%) gut gewaschen und ist dann meist genügend rein.

Reduktion der o-Nitrozimtsäure.

10 g fein zerriebene Nitrosäure werden in einer Lösung von 11 g Natriumacetat in 35 g Eisessig und 45 g Wasser

suspendiert und durch einen Rührer in ständiger Bewegung erhalten. Man trägt allmählich 10 g Zinkstaub ein und hält dabei die Temperatur auf 40°—45°. Nach etwa zwei Stunden gibt man zwecks Beendigung der Reaktion noch etwas Zink hinzu und erhitzt kurze Zeit auf 55°.

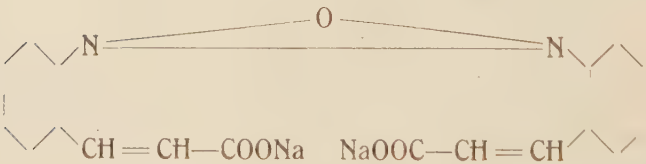
Die Nitrosäure ist dann bis auf geringe Spuren in Lösung gegangen, dafür ist Azoxysäure ausgeschieden worden, und die Flüssigkeit hat sich orange gefärbt. Man läßt den Zinkschlamm absitzen und kann dann leicht die obenaufschwimmenden gelben Kriställchen auf ein Filter abgießen. Aus dem Filtrat gewinnt man durch Versetzen mit Salzsäure und Einengen weitere Mengen Azoxysäure, aber in sehr unreinem Zustande.

Die o-Aminozimtsäure fällt man mit rauchender Salzsäure, oder durch Einleiten von Salzsäuregas unter Eiskühlung als HCl-Salz, reinigt dies durch Umlösen aus Wasser + rauchender Salzsäure, fällt die Aminosäure mit Natriumacetat und kristallisiert sie aus Wasser, dann aus Toluol um. Sie zeigt so den richtigen Schmelzpunkt 158°.

0,1635 g Substanz gaben 12,1 ccm N; 18°; 740 mm.

	N
Ber. für $C_9H_9O_2N$	8,59 %
Gef.	8,45 %.

o,o'-azoxyzimtsaures Natrium



Die rohe Azoxysäure wird zweimal aus wenig kaltgesättigter Sodalösung umkristallisiert. Man erhitze nicht über Wasserbad-Temperatur und wasche auf dem Filter mit wenig eiskaltem Wasser nach. Je nachdem die Kristallisation schnell oder langsam vor sich geht, erhält man das Salz in

dünnen, orangeroten, unregelmäßig sechsseitigen Blättchen oder in derben, prachtvoll granatroten, blätterig-spießigen Aggregaten. Es enthält 14 Moleküle Kristallwasser, die es im Vakuum über Schwefelsäure leicht und vollständig abgibt.

0,2492 g lufttrockene Substanz verloren 0,099 g H_2O

Ber. für $C_{18}H_{12}O_5N_2Na_2 + 14\ H_2O$ 39,75 %
Gef. 39,72 %.

Das azoxyzimtsaure Natrium ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, kaum in kalter Sodalösung. Die wasserhaltige Form schmilzt bei 86° im Kristallwasser, gibt dieses bei ca. 105° unter Aufschäumen ab und schwärzt sich dann, ohne wieder zu schmelzen, gegen 200°.

Das wasserfreie Salz ist etwas heller gefärbt und schmilzt nicht. Es ist sehr stark hygroskopisch, so daß es für die Analyse im geschlossenen Röhrchen gewogen werden mußte. Trotzdem zog es schon während des unvermeidlichen kurzen Verweilens an feuchter Luft (Überführung des Schiffchens aus dem Exsikkator ins Verbrennungsrohr) Wasser an, so daß der H-Gehalt etwas zu hoch ausfiel.

Analyse.

Wegen der Schwierigkeit, welche die Reindarstellung der freien Säure bot, wurde das Salz vollständig analysiert. Verwandt wurde das wasserfreie Salz, trotz seiner Hygroskopizität, da das wasserhaltige schon an der Luft teilweise verwittert.

0,1458 g Substanz gaben 0,3014 g CO_2;
0,1623 g „ „ 10,4 ccm N; 18°; 753 mm;
0,1744 g „ „ 0,0635 g Na_2SO_4.

	C	H	N	Na
Ber. für $C_{18}H_{12}O_5N_2Na_2$	56,52	3,16	7,33	12,06 %
Gef.	56,38	—	7,45	11,81 %.

o,o'-Azoxyzimtsäure

Man löst das reine Natriumsalz und säuert stark an. Die abgeschiedene Säure kristallisiert man aus viel Eisessig um.

Sie bildet dann mikroskopisch feine, zu Büscheln vereinigte Prismen von intensiv orangegelber Farbe; sie schmilzt scharf bei 218° unter Zersetzung (starkes Aufblähen, Schwärzung); kurz zuvor färbt sie sich etwas dunkler.

Die Verbindung kennzeichnet sich als Azoxysäure schon durch ihre auffällige Schwerlöslichkeit in allen Solventien. Einigermaßen wird sie nur von Amylalkohol und Eisessig in der Hitze aufgenommen.

Betr. Analyse s. o.

o,o'-Azoxyzimtsäure-Dimethylester

Versetzt man die wässrige Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat, so fällt das Silbersalz als orangegelber, kristallinischer Niederschlag aus. Man saugt ab, wäscht mit Wasser, Alkohol und trocknem Äther, verrührt mit wenig Äther und läßt Jodmethyl 1 Tag lang einwirken. Nach dem Verdunsten der Flüssigkeit wird der Rückstand mit 80°—90° warmem Amylalkohol digeriert und vom Jodsilber abfiltriert. Beim Abkühlen scheidet sich der Ester in feinen, flachen Nadeln von Orangefärbung mit prächtigem Goldglanz aus. Er schmilzt nach vorherigem Sintern[1]) bei 186° zu einer tiefroten Flüssigkeit.

Verhalten der o-Nitrophenyl-Dibrompropionsäure.

Zum Unterschied von der o-Nitrozimtsäure reagiert ihr Bromierungsprodukt, die o-Nitrophenyl-Dibrompropionsäure, äußerst energisch gegen Reduktionsmittel. In essigsaurer Lösung wird sie, wenigstens zum allergrößten Teil, schon bei 0° vollständig reduziert. Dieses Verhalten wird zweifellos

[1]) Der Ester wird beim Schmelzen erst trübe und zähflüssig, dann leichtflüssig und klar; man könnte also eine kristallinisch-flüssige Phase vermuten. Eine optische Untersuchung wäre interessant, da bekanntlich nach Vorländers Arbeiten nur die p-Verbindungen derartige Erscheinungen aufweisen. Doch dürfte die wahrscheinlich mit Zersetzung verknüpfte Dunkelfärbung eine Prüfung sehr erschweren. — Bemerkenswert ist, daß auch das o-Diacetaminozimtsäure-Anhydrid (S. 31) ein ähnliches Schmelzphänomen aufweist.

durch die nur locker gebundenen Bromatome bewirkt, die sich spontan loslösen und mit dem Zink verbinden. Die dadurch eingeleitete Reaktionsschwingung überträgt sich — nach der Anschauung von G. Heller — auf die Nitrogruppe und begünstigt die Reduktion. Auffallend ist die beobachtete Abspaltung von Brom nicht. Liebermann[1]) konnte aus nicht nitriertem Zimtsäure-Dibromid in alkoholischer Lösung mittels Zinkstaub Zimtsäure regenerieren; offenbar ist dies der primäre Prozeß bei der Reduktion, zumal die Nitrogruppe die Affinität zum Brom stark verringert.

Das Hauptprodukt der Reduktion ist o-Aminozimtsäure (80 % d. Th.); nebenher bildet sich auch hier o, o'-Azoxyzimtsäure, aber nur in sehr geringer Ausbeute.

Die Aminosäure wurde durch rauchende HCl als salzsaures Salz abgeschieden. Merkwürdigerweise bereitete dessen Überführung in die freie Säure (mittels Natriumacetat) Schwierigkeiten, während sie beim reinen Salz ganz glatt von statten geht. Zur Identifizierung wurde daher zunächst die von Reissert[2]) beschriebene Benzoylverbindung dargestellt. Als noch bequemer erwies sich die bisher nicht ausgeführte Acetylierung der Säure, die man direkt in der Reduktionslösung vornehmen kann.

Mit der o-Acetaminozimtsäure wurden einige Kondensationsversuche angestellt, in der Absicht, N-acetyliertes Pseudokarbostyril zu erhalten, was jedoch nicht gelang.

Beim Schmelzen verhält sich die Säure analog der Benzoylverbindung[2]), sie zerfällt in Essigsäure und Karbostyril.

Konzentrierte Salzsäure wirkt in der Kälte nicht ein, beim Kochen findet einfache Verseifung statt.

Essigsäureanhydrid bewirkt beim Kochen nochmalige Acetylierung; hierdurch wird das letzte N-ständige H-Atom entfernt, also ein Ringschluß an dieser Stelle unmöglich gemacht. Dafür tritt Wasserabspaltung im Karboxylradikal ein, unter Kuppelung zweier Moleküle zu o-Diacetaminozimtsäure-Anhydrid.

---

[1]) Berl. Ber. **28,** 2242 (1895).

[2]) Berl. Ber. **38,** 3423—24 (1905).

Die freie Diacetsäure läßt sich aus diesem Anhydrid durch Alkalien nicht gewinnen, es wird immer gleichzeitig eine Acetylgruppe verseift. Leicht dagegen entsteht sie beim Kochen mit Natriumacetat und Essigsäure. Ihre Eigenschaften stehen mit denen des Anhydrids im besten Einklang.

Darstellung des o-Nitrozimtsäure-Dibromids.

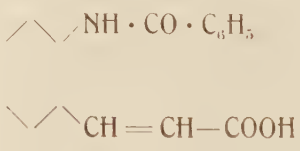
Das Dibromid wurde nach v. Baeyer[1]) durch Eintragen von o-Nitrozimtsäure in flüssiges Brom dargestellt. Die besten Resultate (85% d. Th.) erhielt man beim Verarbeiten kleiner Portionen nicht über 10 g.

Reduktion des Dibromids.

10 g Dibromsäure werden in 50 g Eisessig warm gelöst, 10 g Wasser zugegeben und in Eis gekühlt. Dann werden 10 g Zinkstaub nach und nach eingerührt und außerdem nach Eintritt der Reaktion allmählich 40 g Wasser zugefügt. Es muß für gute Kühlung gesorgt werden, da die Reduktion sehr lebhaft vor sich geht. Vom Zugeben der ersten Portion Zink an tritt Gelbfärbung mit schwacher grüner Fluoreszenz auf, dann scheiden sich in geringer Menge leichte gelbe Kristalle von Azoxyzimtsäure ab. Nach beendeter Eintragung läßt man unter Umrühren noch etwa $^1/_2$ Stunde bei Zimmertemperatur stehen.

Die weitere Verarbeitung ist die gleiche wie auf S. 24 beschrieben. Die Aminosäure kann entweder wie dort als HCl-Salz abgeschieden oder aber nach S. 29 in die Acetylverbindung übergeführt werden.

o-Benzoylaminozimtsäure



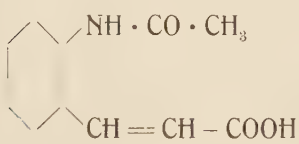
[1]) Berl. Ber. **13**, 2257 (1880).

Besser als nach Reissert (loc. cit.) erhält man die Säure, wenn man die Aminoverbindung (oder deren HCl-Salz) in gewöhnlicher Lauge benzoyliert und die beim Ansäuern mit ausfallende Benzoesäure durch Digerieren mit Natriumacetatlösung entfernt. Alle angegebenen Eigenschaften, sowie der Schmelzpunkt 262° stimmen überein. Die alkoholische Lösung zeigt ähnliche grüne Fluoreszenz wie die Aminozimtsäure selbst, nur in schwächerem Maße.

0,1829 g Substanz gaben 8,3 ccm N; 18°; 753 mm.

	N
Ber. für $C_{16}H_{13}O_3N$	5,24%
Gef.	5,27%.

o-Acetaminozimtsäure



a) Aus dem salzsauren Salz der Aminosäure.

Man löst das Salz in der 15fachen Menge Wasser, filtriert, wenn nötig, und schüttelt mit der doppelten Menge Acetanhydrid. (Eiskühlung).

b) Aus der Reduktionslösung (S. 28).

Man verdünnt etwas, gibt wenig Natriumacetat und überschüssiges Anhydrid zu und führt die Kristallisation durch starke Kühlung und Reiben herbei; über Nacht wird sie vollständig.

Das Rohprodukt kristallisiert man aus Alkohol. Die Säure bildet dann feine, sternförmig vereinigte und verfilzte Nadeln von ganz schwach gelblicher Färbung, sie schmilzt nach geringem Sintern bei 248°—249° unter Aufschäumen (Essigsäureentwicklung). Sie ist meist schwerlöslich, ein wenig leichter in Essigester, Aceton und heißem Wasser, ziemlich leicht in siedendem Alkohol und Eisessig. Die Lösung in

Alkohol zeigt etwas stärkere Fluoreszenz als die der Benzoylverbindung.

Analyse.

0,1451 g Substanz gaben 0,3421 g CO_2 und 0,0742 g H_2O;
0,1742 g „ „ 10,2 ccm N; 15,5°; 755 mm.

	C	H	N
Ber. für $C_{11}H_{11}O_3N$	64,36	5,40	6,83%
Gef.	64,30	5,72	6,88%.

o-Acetaminozimtsäure-Methylester

Die Acetsäure läßt sich mit Dimethylsulfat und konzentrierter Sodalösung sehr leicht verestern. Das Rohprodukt wird gut gewaschen, getrocknet und aus Benzol-Ligroin umgelöst.

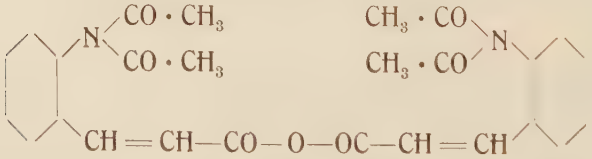
Der Ester bildet farblose, feine, verfilzte Nadeln, die weich und seideglänzend sind und scharf bei 138° schmelzen. Er ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, schwer in Wasser und Ligroin. Die farblosen Lösungen fluoreszieren kaum.

0,1573 g Substanz gaben 8,45 ccm N; 16°; 746 mm.

	N
Ber. für $C_{12}H_{13}O_3N$	6,39%
Gef.	6,23%.

Der Ester ist offenbar identisch mit einem bei 137° schmelzenden, von Friedländer und Weinberg[1]) aus o-Amidozimtsäureester dargestellten, aber nicht näher charakterisierten Produkt.

o-Diacetaminozimtsäure-Anhydrid



5 g reine Acetaminozimtsäure werden in 35 g Acetanhydrid gelöst und eine Stunde mit Steigrohr gekocht. Nachdem man

[1]) Berl. Ber. **15**, 1422 (1882).

das überschüssige Anhydrid auf dem Wasserbade verdampft hat, bleibt eine gelbe, harzige Masse zurück, aus der sich beim Verrühren mit Alkohol das aromatische Anhydrid kristallinisch abscheidet. Versetzt man die alkoholische Mutterlauge mit Wasser, so fällt das gemischte Anhydrid als braunes Öl aus, das bei mehrtägigem Stehen in der wässrig-alkoholischen Lösung freiwillig in seine Komponenten zerfällt. Rohausbeute insgesamt 60 % d. Th.

Nimmt man bei diesem Versuch zu wenig Acetanhydrid oder unreine Säure, so erhält man nebenher freie Diacetsäure, welche das Aufarbeiten des Reaktionsproduktes sehr erschwert.

Aus Alkohol oder Chloroform-Ligroin umkristallisiert, bildet das Anhydrid farblose, quadratische Plättchen; es schmilzt bei 156°—157° zu einer trüben, zähen Masse, die bei 158° leichtflüssig und klar wird.[1]) Es löst sich äußerst leicht in Chloroform, leicht in heißem Alkohol, ziemlich leicht in Benzol und Eisessig, schwer in Äther und Ligroin. Von kalten Alkalien und verdünnten Säuren wird es nicht aufgenommen.

Gegen hydrolisierende Einflüsse ist das Anhydrid sehr beständig. Wasser vermag selbst nach stundenlangem Kochen nur Spuren zu lösen; von Natronlauge und Sodalösung wird es erst bei Wasserbad-Temperatur leicht, beziehentlich schwerer hydrolisiert, unter gleichzeitiger Verseifung einer Acylgruppe. Beim Ansäuern erhält man Acetaminozimtsäure vom Schmelzpunkt 248°—249° (Mischprobe).

Analyse.

0,1232 g Substanz gaben 0,2942 g CO_2 und 0,0565 g H_2O;
0,1413 g „ „ 7,4 ccm N; 18°; 757 mm.

	C	H	N
Ber. für $C_{26}H_{24}O_7N_2$	65,52	5,08	5,88 %
Gef.	65,13	5,13	6,12 %.

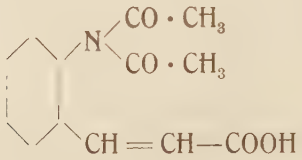
[1]) Vgl. S. 26, Fußnote.

Molargewichtsbestimmung (ebullioskopisch).

In 19,7 g (korr.) Benzol brachten
0,1469 g Substanz eine Erhöhung von 0,041°
0,2980 g „ „ „ „ 0,081°
hervor.

Ber. M = 476,2
Gef. M = 473, 486. Mittel: 480.

o-Diacetaminozimtsäure



Das Anhydrid wird mit der ca. 20fachen Menge Natriumacetatlösung und etwas Eisessig gekocht, bis vollständige Lösung erfolgt ist. Nach dem Erkalten wird ausgeäthert, wenig Salzsäure zugefügt und nochmals ausgeäthert. Die vereinigten Auszüge werden mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdampft; aus der zurückbleibenden Flüssigkeit wird die Essigsäure im Vakuum über Natronkalk entfernt. Den Rückstand löst man mehrmals aus Benzol mit Tierkohle um.

Die Diacetsäure bildet dann kurze Prismen, sie ist nahezu farblos mit schwach gelblichem Schimmer. Smp. 158°.

Analyse.

0,1506 g Substanz gaben 0,3493 g CO_2 und 0,0750 g H_2O;
0,1465 g „ „ 7,5 ccm N; 20°; 730 mm.

	C	H	N
Ber. für $C_{13}H_{13}O_4N$	63,13	5,30	5,67 %
Gef.	63,26	5,57	5,73 %.

Die Säure ist leicht löslich in Chloroform und Alkohol, schwerer in Benzol und Toluol, aus denen sie kristallisiert; fast unlöslich in Wasser und Ligroin.

Natronlauge spaltet schon in der Kälte und in stärkster Verdünnung fast quantitativ eine Acetylgruppe ab. Soda wirkt erst bei höherer Temperatur ein, bei Zimmertemperatur läßt sie die Säure praktisch unverändert. Dies Verhalten beleuchten näher die folgenden Titrationen:

a) Mit Natronlauge.

0,1508 g Säure wurden in einem geringen Überschuß von $^1/_{10}$n NaOH und Wasser gelöst und nach einigen Stunden zurücktitriert.

Ber. für Diacetsäure . . . . . 6,10 ccm
Ber. für Monacetsäure + Essigsäure 12,20 „ } Gef. 11,69 ccm.

b) Mit Soda (Indikator Methylorange, Umschlag unscharf).

0,1169 g Säure in überschüssiger $^1/_5$n Na_2CO_3 gelöst, sofort zweimal zurücktitriert:

Ber. 2,37 ccm
Gef. 2,0; 2,6 ccm.

Behandelt man die Säure mit Sodalösung und Dimethylsulfat, so erhält man den Ester der Monacetsäure. (S. 30.)

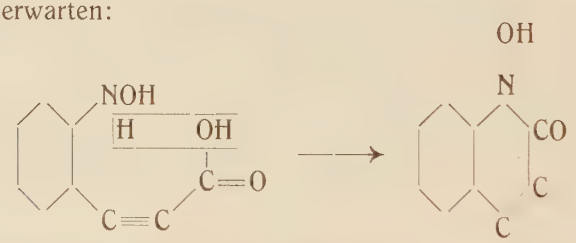
III. Reduktion der o-Nitrophenylpropiolsäure.

Allgemeines.

Reduktionen der o-Nitrophenylpropiolsäure sind bereits mehrfach, hauptsächlich von A. v. Baeyer[1]) ausgeführt worden und haben zur Aminosäure, sowie zum Indigo geführt.

Die Behandlung mit Essigsäure und Zinkstaub gab keine befriedigenden Resultate, wurde daher nicht näher untersucht.

In ammoniakalischer Lösung schreitet die Reduktion bis zur Hydroxylaminstufe fort; diese ist aber nicht beständig. Man könnte nun eine einfache Wasserabspaltung unter Ringschluß erwarten:

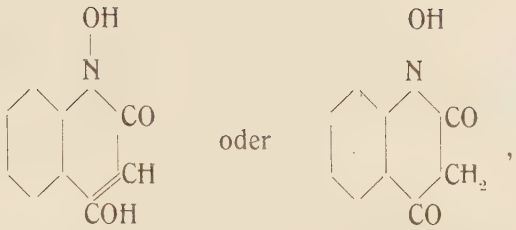


Ein solcher Ring mit 2 dreifach gebundenen C-Atomen ist jedoch nicht existenzfähig, wie schon v. Baeyer und Bloem[2]) bei der Anhydrisierung der o-Aminophenylpropiolsäure beobachteten; es lagerte sich dabei H_2O an die dreifache Bindung an.

Aber auch eine Verbindung von der Form:

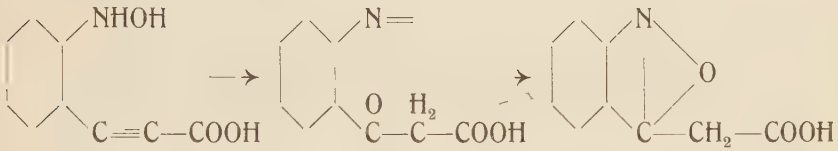
---

[1]) Berl. Ber. **13,** 2260 (1880) sowie C. Müller, Ann. **212,** 143 (1882).
[2]) Berl. Ber. **15,** 2151 (1882).

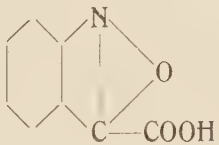


wie man sie nach Analogie der Aminosäure erwarten sollte, entsteht nicht. N-Oxyderivate des Chinolins sind überhaupt noch nicht erhalten worden, während vom Indol eine ganze Reihe bekannt sind (Vgl. S. 21).

Die Hydroxylaminosäure lagert sich vielmehr derart um, daß die Elemente des Wassers vom Stickstoff weg an die dreifache Bindung wandern und ein Isoxazol-(Anthroxan-)Ring gebildet wird:



Die entstandene Verbindung stellt ein vollkommenes Homologes der Anthroxansäure



dar und soll deshalb kurz Homanthroxansäure heißen; nach Bambergers Nomenklatur[1]) wäre sie als *Jz*-Karboxymethyl-β,γ-benzisoxazol zu bezeichnen.

Außerdem entsteht bei der Reduktion neben harzigen Substanzen und Farbstoffen (Indigo?) o-Nitrozimtsäure in ziemlich beträchtlicher Menge. Ihr Auftreten wird erklärlich, wenn man bedenkt, daß sie einerseits schon durch ein so

[1]) Berl. Ber. **42,** 1674 (1909).

schwaches Reduktionsmittel wie Bromwasserstoff aus der Propiolsäure erhalten werden kann (s. S. 61), und daß sie andererseits unter den eingehaltenen Reduktionsbedingungen so gut wie unverändert bleibt (S. 23).

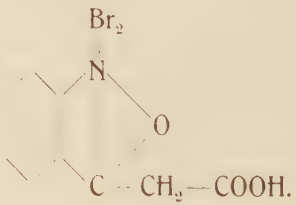
Homanthroxansäure

Die Homanthroxansäure zeigt die typischen Eigenschaften einer starken Karbonsäure. Ihre wässrig-alkoholische Lösung rötet Lackmus intensiv, sie löst sich glatt nicht nur in Ätzalkalien, Ammoniak und Soda, sondern sie wird auch von kalter Baryumkarbonat-Aufschlämmung und von Natriumacetatlösung leicht aufgenommen. Mit Phenolphtaleïn läßt sie sich scharf titrieren. Das Silbersalz, über das Baryumsalz hergestellt, enthält 1 Atom Ag. Die Veresterung bietet allerdings Schwierigkeiten, doch verhält sich die Anthroxansäure ganz ähnlich.

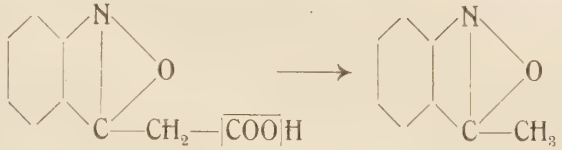
Im Gegensatz zu dieser zeigt die Homanthroxansäure die schwach basischen Eigenschaften der Benzisoxazole; sie löst sich in mäßig konzentrierter Salzsäure und bildet ein Hg-Doppelsalz.

Mit Phenylhydrazin reagiert die Verbindung ebensowenig wie Anthroxansäure. Acylierungsversuche verliefen negativ; sie ergaben unveränderte Säure, Methylbenzisoxazol und Harz.

Ammoniakalische Silberlösung und Fehlings Reagens werden beim Kochen reduziert; Methylbenzisoxazol und Anthroxansäure verhalten sich ebenso. Bichromat in essigsaurer Lösung wirkt nicht oxydierend, Ferrichlorid bringt keine charakteristische Färbung hervor. Bromeisessig wird durch die Säure allmählich entfärbt, vermutlich unter Bildung eines Dibromids der Formel



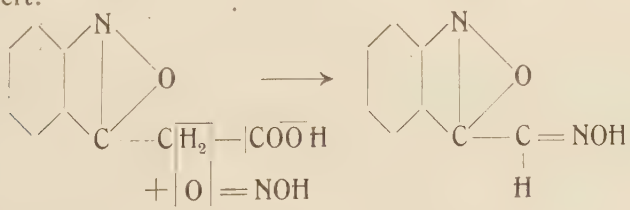
Entscheidend ist das Verhalten der Homanthroxansäure beim Schmelzen: Unter stürmischer Kohlendioxyd-Entwicklung geht sie dabei glatt in Methylbenzisoxazol (Methylanthroxan) über, welches durch seine Quecksilberverbindung, sowie durch Überführung in o-Amino-Acetophenon charakterisiert wurde.



Daß die Kohlensäure-Abspaltung soviel leichter und glatter erfolgt als bei der Anthroxansäure, erklärt sich daraus, daß allgemein primäre Säuren von der Form Ar-CH_2-COOH der Dekarboxylierung geringeren Widerstand entgegensetzen als zyklisch-tertiäre der Konfiguration Ar-COOH (vgl. Phenylessigsäure und Benzoesäure).

Gegen salpetrige Säure in stark saurer Lösung verhält sich die Verbindung genau so wie Anthroxansäure.[1]) Mit Naphtolat tritt — allerdings weit rascher als bei jener — tiefe, schwach braunstichige Rotfärbung auf. Doch scheint in beiden Fällen keine normale Kuppelung stattzufinden; es wird kein Farbstoff abgeschieden, die Intensität der Färbung steht in keinem Verhältnis zu der angewandten Substanzmenge (je 0,5 g), und überdies wird durch Natronlauge eine qualitativ ganz gleiche Färbung erzeugt.

In schwach saurer Lösung wirkt salpetrige Säure oximierend auf die Methylengruppe ein; gleichzeitig wird aber Kohlendioxyd abgespalten, sodaß das Oxim des Anthroxan-Aldehyds resultiert:



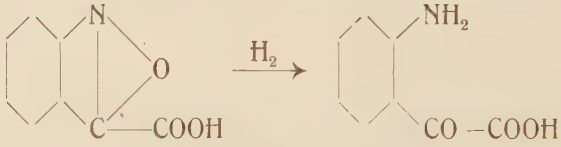
[1]) Vgl. Bamberger, Berl. Ber. **42**, 1711 (1909).

Der Äthyläther der mit Homanthroxansäure isomeren Indoxylsäure verhält sich gegen salpetrige Säure ganz analog. Auch hier hat neben der Isonitrosierung eine Dekarboxylierung statt, die übrigens infolge der Nachbarschaft des negativen Restes nicht besonders auffällig ist; außerdem wird die Äthoxygruppe verseift und es entsteht α-Isatoxim.[1])

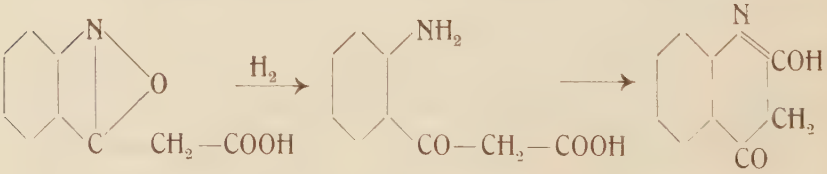
Zum Vergleich wurde das bisher noch nicht erhaltene Anthroxan-Aldoxim aus dem Aldehyd dargestellt; es war identisch mit dem obigen.

Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure gibt das Oxim Hydroxylamin und einen komplexen, rotvioletten Farbstoff.

Anthroxansäure geht bei der Reduktion leicht in Isatinsäure bezw. Isatin über:

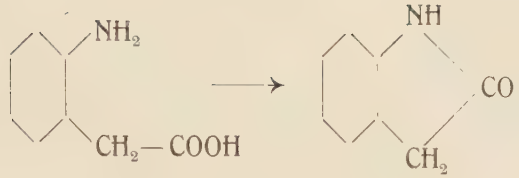


Ganz entsprechend verhält sich die Homanthroxansäure. Sie bildet Homisatinsäure (o-Aminobenzoylessigsäure), die aber in freiem Zustande nicht gewonnen werden kann, sondern spontan in ihr inneres Anhydrid, das γ-Ketohydrokarbostyril, übergeht.

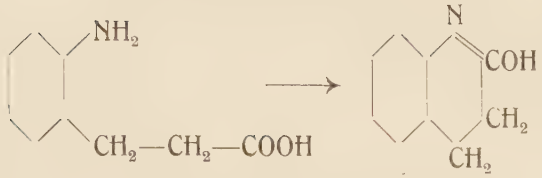


Diese spontane Anhydrisierung findet ihr Analogon, von der Isatinsäure abgesehen, in der o-Aminophenylessigsäure, der o-Aminohydrozimtsäure und anderen, von denen nur die Anhydride beständig sind:

[1]) v. Baeyer, Berl. Ber. **15,** 782 (1882) und **16,** 2191 (1883).

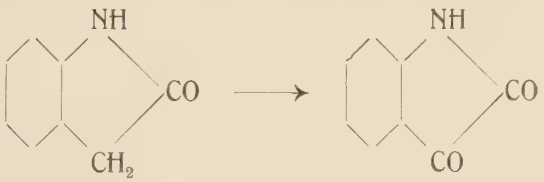


Oxindol

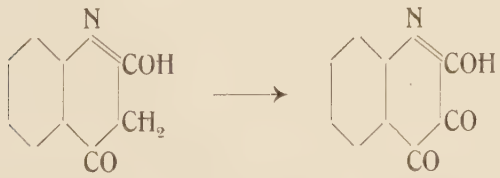


Hydrokarbostyril

Das γ-Ketohydrokarbostyril verhält sich also zum Chinisatin [v. Baeyer und Homolka[1])], wie das Oxindol zum Isatin. In der Tat läßt sich in beiden Fällen die Methylengruppe leicht über die Isonitroso- in die Karbonylgruppe überführen:



(farblos) Oxindol — Isatin (rot)



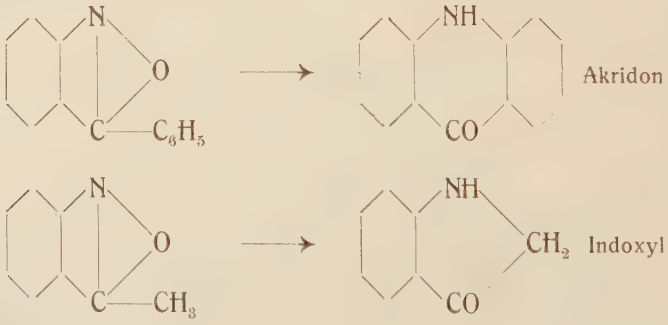
(farblos) γ-Ketohydrokarbostyril — Chinisatin (rot)

Die Festigkeit des Anthroxanringes ist bei den verschiedenen Vertretern der Benzisoxazolklasse bekanntlich recht abweichend. Die Anthroxansäure ist die stabilste dieser Verbindungen; hingegen bewirkt die Länge der Seitenkette bei der

[1]) Berl. Ber. **16,** 2219 (1883).

Homologen eine bedeutende Abschwächung der Ringfestigkeit. Dies zeigt sich schon bei der viel schnelleren Einwirkung von salpetriger Säure (S. 37). Noch deutlicher tritt es bei der überraschend leichten Umlagerungsfähigkeit der Homanthroxansäure hervor. Gegen Ätzlauge ist sie allerdings ebenso wie Anthroxansäure selbst bei Wasserbad-Temperatur sehr beständig, von Säuren wird sie dagegen in der Hitze leicht umgelagert. Abgesehen von etwas Methylanthroxan entsteht hierbei ein Chinolinderivat, welches als β-Oxy-γ-Ketohydrokarbostyril angesprochen wird.

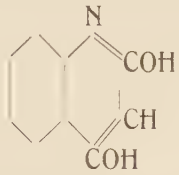
Was den Mechanismus der Reaktion anbetrifft, so läßt sich darüber nichts Sicheres aussagen; wahrscheinlich tritt zunächst Ringaufspaltung am Stickstoff ein. Im übrigen steht diese Umlagerung eines Anthroxanringes in einen Ring ohne Brückensauerstoff durchaus nicht vereinzelt da. So konnte Bamberger[1]) *Jz*-arylierte Benzisoxazole in Akridone überführen, und der Übergang von Methylanthroxan in Indoxyl[2]) ist ein weiteres Analogon:



[1]) Berl. Ber. **42,** 1716 (1909).
[2]) Berl. Ber. **36,** 1624 (1903).

γ-Ketohydrokarbostyril

Das bei der Reduktion der Homanthroxansäure erhaltene Produkt erwies sich als identisch mit einer Verbindung, die v. Baeyer und Bloem[1]) bei der Umlagerung der o-Aminophenylpropiolsäure erhielten und als γ-Oxykarbostyril



beschrieben.

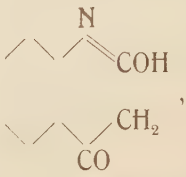
	γ-Ketohydrokarbostyril	γ-Oxykarbostyril
Schmelzpunkt	oberhalb 330°, sublimiert	ebenso [v. Baeyer: oberh. 320° v. Niementowski[2]): 355°]
	Mischung: oberh. 330°	
Kristallisationsprobe (Eisessig)	kleine, büschelig verwachsene, 6seitige Blättchen, farblos	ebenso ganz schwach gelblich
Verhalten der Lösung in Ammoniak	allmähliche Blaufärbung durch Luft-O.	dasselbe
Isonitrosoverbindung	Smp. 208°—209°	Smp. 209° [v. Baeyer[3]): 208°]
	Mischung: 208°—209°	
	Gleiche Farbenreaktionen mit Ammoniak und Alkali.	

A. v. Baeyer wie die späteren Autoren haben nicht untersucht, ob die Verbindung tatsächlich 2 Hydroxyle enthält. Die Löslichkeit in Soda beweist nichts, da sie zwanglos durch den azidifizierenden Einfluß einer Ketongruppe erklärt werden

[1]) Berl. Ber. **15,** 2151 (1882).
[2]) Berl. Ber. **40,** 4289 (1907).
[3]) Berl. Ber. **16,** 2216 (1883).

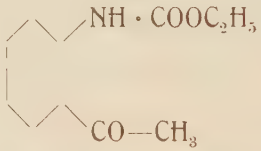
könnte; auch die Überführbarkeit in α, γ-Dichlorchinolin ist nicht ausschlaggebend.[1])

Da eine genaue Konstitutionsermittlung für die der Homanthroxansäure von Wert sein konnte, habe ich einige Derivate dargestellt; sie zeigen, daß der Substanz nicht die v. Baeyersche, sondern die folgende desmotrope Formulierung zukommt:



und daß sie demnach als γ-Ketohydrokarbostyril zu bezeichnen ist.

Für das Vorhandensein einer Karbonylgruppe sprechen schon die meisten Synthesen des Stoffes. Dieselben Bedingungen, unter denen ihn v. Baeyer und Bloem (loc. cit.) aus o-Aminophenylpropiolsäure erhielten, verwandeln die Phenylpropiolsäure in Benzoylessigsäure.[2]) Bischoff[3]) hat das Styril bei der Reduktion des o-Nitrobenzoylmalonsäurediäthylesters, Camps[4]) aus o-Acetophenylurethan



erhalten. Am klarsten liegen die Verhältnisse bei dem Verfahren Erdmanns[5]), der die Verbindung aus dem nicht isolierbaren o-Aminobenzoylessigester darstellte; der Autor zog auch bereits das angeführte Symbol in Erwägung.

Bei den letzten drei Synthesen ist also die Karbonylgruppe schon im Ausgangsmaterial vorhanden. Auch die auf Seite 38

[1]) Vgl. Heller, Sourlis, Berl. Ber. **41**, 2693 (1908).
[2]) Berl. Ber. **15**, 2705 (1882).
[3]) Annal. **251**, 377 (1889).
[4]) Arch. Pharm. **239**, 601 (1901).
[5]) Berl. Ber. **32**, 3570 (1899).

beschriebene Bildungsweise und ihre Analogien sprechen für die Ketonform.

Ferner stellt die überaus leichte Oximierbarkeit mittels salpetriger Säure das Styril dem Oxindol an die Seite und läßt auf das Vorhandensein einer Methylengruppe schließen.

Dann enthält die Substanz auch nur ein Hydroxyl; sie nimmt nur eine Benzoylgruppe auf, und das Monobenzoat ist unlöslich in verdünntem Alkali. Das Natriumsalz, welches aus heißer 10prozentiger Lauge kristallisiert, enthält nur ein Atom Na; seine wässrige Lösung reagiert alkalisch. Daß auch das Silbersalz nur 1 Ag enthält, haben schon v. Baeyer (l. c.) sowohl wie Friedländer und Weinberg[1]) gefunden, doch hielten sie es für ein saures Salz.

Ein Hydrazon konnte allerdings nicht erhalten werden, was aber bei Chinolinderivaten nicht sehr überraschen dürfte. [Vgl. auch Heller, Sourlis (l. c.) sowie S. 45.] Die Benzoylverbindung des Styrils reagiert in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin lediglich unter Abspaltung der Acylgruppe: es entsteht Ketohydrokarbostyril und Benzoylphenylhydrazin (Smp. 168°).[2])

Die bisherigen Literaturangaben über Ketohydrokarbostyril wurden ergänzt und in einigen Punkten berichtigt. Bemerkenswert ist, daß der Stoff mit Mineralsäuren verhältnismäßig beständige Salze bildet; auch ein Zinndoppelsalz wurde erhalten.

Mit Eisenchlorid gibt das Styril eine schwache Orangefärbung, die beim Erwärmen deutlicher hervortritt.

β-Oxy-γ-Ketohydrokarbostyril

Das durch Umlagerung der Homanthroxansäure gewonnene Chinolinderivat wies eine gewisse Ähnlichkeit mit einem von Baeyer und Homolka[3]) aus γ-Ketohydrokarbostyril dargestellten Isomeren, dem α, β, γ-Trioxychinolin, auf. Ein direkter

[1]) Berl. Ber. **15**, 2683 (1882).

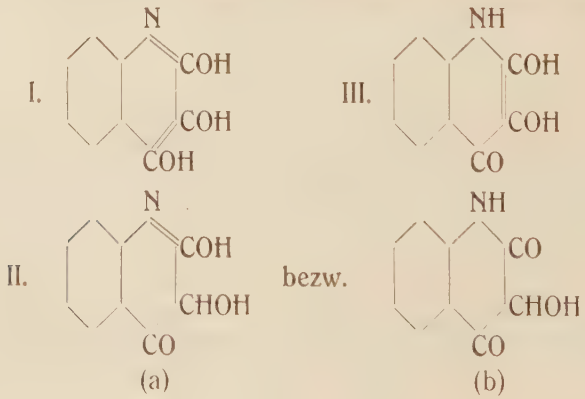
[2]) Vgl. Heller, Berl. Ber. **42**, 2742 (1909), sowie diese Diss., S. 55.

[3]) Berl. Ber. **16**, 2218 (1883).

Vergleich bestätigte dies, ergab aber zugleich die Nichtidentität der beiden Stoffe, wie aus folgender Tabelle ersichtlich:

	Oxyketohydrokarbostyril	Trioxychinolin
Äußeres	Farblose Nadeln	Desgl.
Schmelzpunkt	276°	ca. 300° (v. Baeyer: oberh. 310°)
	Mischung: 220°	
Löslichkeit	Alkoh.: leicht; Essigsäure zieml. l.; sonst schwer	ebenso
Färbung mit $FeCl_3$	violett, verschwindet nicht	grünblau, verschw. beim Überschuß des Reagens
Lösung in NaOH	bleibt farblos	wird rasch blau
Benzoyl-verbindung	farblose, verfilzte Nadeln aus Aceton-Wasser Smp. 216°—217° (unter Zersetzung)	desgl. Smp. 217°—218° (unzersetzt)
	Mischung: 205°	

Wesentlich ist, außer den Schmelzpunkts-Depressionen, der Unterschied im Verhalten gegen Alkali; übrigens färbt sich auch die essigsaure Lösung des Trioxychinolins allmählich blau. Das letztere zeigt also überraschende Ähnlichkeit mit Pyrogallol, sodaß man schon daraus auf die Richtigkeit der von Baeyer angenommenen Konstitution I schließen könnte.



Für das Umlagerungsprodukt kommen die isomeren Konfigurationen II und III in Frage, und zwar besitzt, wie aus dem folgenden hervorgeht, die Laktimformel IIa die größte Wahrscheinlichkeit; III würde das Verhalten bei der Reduktion nicht genügend erklären, IIb nicht eine leichte Aufnahme von 2 Benzoylgruppen in alkalischer Lösung erwarten lassen.

Daß die beiden Körper I und IIa überhaupt gesonderte Existenz besitzen und nicht tautomer sind, wie man erwarten könnte, ist in der Chinolinreihe keine Seltenheit [vgl. Reissert[1]) sowie Heller und Sourlis, l. c.] und in der Festigkeit des Dihydrochinolinringes begründet.

Das Umlagerungsprodukt ist keine Karbonsäure; es löst sich zwar leicht in Soda, in Baryumkarbonat-Aufschlämmung aber erst beim Kochen und gar nicht in Natriumacetatlösung. Es läßt sich nicht titrieren. Das Baryumsalz liefert mit Silbernitrat ein gelbes, gelatinöses Silbersalz, das sich beim Erwärmen unter Schwärzung zersetzt.

Mit Ferrichlorid gibt die Verbindung eine charakteristische, intensive Violettfärbung, doch gelang es nicht, bei dieser und einer Reihe anderer Oxydationen, Chinisatinsäure zu erhalten, wie aus dem Trioxychinolin.

Das Oxystyril nimmt 2 Benzoylgruppen auf, und das resultierende Benzoat ist alkaliunlöslich. Mit Phenylhydrazin erfolgt keine Hydrazonbildung. (Vgl. S. 43.)

Bei der Chlorierung mit Phosphorpentachlorid wurden zwei kristallinische Produkte erhalten:

a) mit Wasserdampf flüchtig, Nadeln aus verd. Alkohol, Smp. 85°;

b) nicht flüchtig, Nadeln aus Wasser, Smp. 205°—220°.

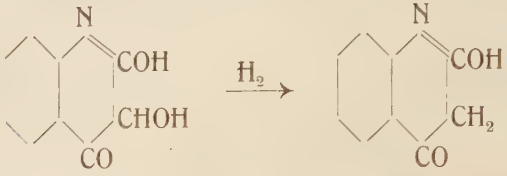
Eine nähere Charakterisierung oder Identifizierung war aus Materialmangel nicht möglich.

Gegen Reduktionsmittel ist die Verbindung sehr widerstandsfähig. Zink und Essigsäure, sowie Zinnchlorür und Salzsäure wirkten auch bei Wasserbad-Temperatur nicht ein.

---

[1]) Berl. Ber. **20**, 3109 (1887); **21**, 1376 (1888).

Jedoch gelang die Reduktion beim Kochen mit Jodwasserstoff und Phosphor und führte zum γ-Ketohydrokarbostyril. (S. 41.)



Dieses Verhalten erscheint normal und zeigt einmal, daß die Verbindung kein N-Oxyderivat ist; ein solches müßte leichter reduzierbar und weit weniger stabil sein. Aber auch die Möglichkeit, daß etwa eine Hydroxylgruppe am Benzolkern hafte, wird dadurch ausgeschlossen.

Die γ-Stellung des Karbonyls wird durch die auf Seite 40 angeführten Analoga sehr wahrscheinlich gemacht und durch das Ergebnis der Reduktion bestätigt.

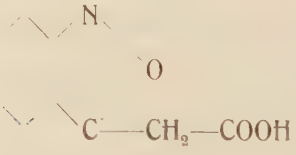
Experimentelles.

Darstellung der o-Nitrophenylpropiolsäure.

Die Propiolsäure wurde anfangs nach v. Baeyer[1]) aus dem Dibromid der o-Nitrozimtsäure dargestellt und nach C. Müller[2]) gereinigt. Später wurde ein Schuchardtsches Präparat verwandt, das sich als genügend rein erwies.

Reduktion der o-Nitrophenylpropiolsäure.

Homanthroxansäure
(*Jz*-Karboxymethyl-β, γ-benzisoxazol)



[1]) Berl. Ber. **13,** 2258 (1880).
[2]) Ann. **212,** 141 (1882).

Die Reduktion der Propiolsäure erfordert etwas Übung und genaues Einhalten der angegebenen Bedingungen.

5 g Säure werden in 25 g Wasser und 12,5 g 15prozentigem Ammoniak gelöst und 5 ccm $^2/_1$ n Salmiaklösung zugefügt. In die wassergekühlte Flüssigkeit trägt man während 5 Min. 5 g Zinkstaub unter gutem Schütteln ein. Das Reaktionsgemisch wird dann im Wasserbade von 40°—41°[1]) unter Überleiten eines lebhaften Wasserstoffstromes 20 Min. mittels Rührwerks in Bewegung erhalten.

Da die resultierende Flüssigkeit gegen Luftsauerstoff empfindlich ist, müssen die folgenden Operationen möglichst rasch ausgeführt werden. Man saugt vom Zinkschlamm ab, wäscht zweimal mit wenig Wasser nach und säuert das Filtrat unverzüglich mit 8—10prozentiger Salzsäure bis zur Kongoblaue an, ohne zu kühlen. Dann schüttelt man mehrmals rasch um, damit sich das abgeschiedene Harz zusammenballt, und gießt die milchige Flüssigkeit durch ein winziges Flöckchen Glaswolle. Bei einiger Übung gelingt es so, ehe die Kristallisation beginnt, ein gänzlich harzfreies Filtrat zu erhalten. Durch Kühlung mit Eis wird die Abscheidung gefördert; man saugt dann sofort ab, wäscht mit Wasser und trocknet auf Ton. Bei richtig geleiteter Operation ist das Rohprodukt fast farblos. Ausbeute ca. 30% d. Th.

Der Zinkrückstand enthält im wesentlichen wahrscheinlich ein komplexes Zink-Ammonsalz der o-Nitrozimtsäure; man kann diese daraus durch Digerieren mit Natronlauge (NH_3-Entwicklung!) und Ansäuern des Filtrats in Freiheit setzen. Sie ist stark gefärbt und muß durch häufiges Umlösen aus Eisessig und Alkohol unter Kohlezusatz gereinigt werden. Sie zeigt alsdann die charakteristischen Eigenschaften und hält die Mischprobe mit einem Typ aus. Smp. 240°.

Die Homanthroxansäure wird zur weiteren Reinigung aus Chloroform (+ Tierkohle) umkristallisiert. Aus der Mutterlauge fällt Ligroin weitere Anteile von etwas geringerem

[1]) Die konstante Temperatur erzielt man am einfachsten, indem man das Bad nicht direkt, sondern durch ein zweites Wasserbad anheizt.

Reinheitsgrade. Die Säure bildet matt glänzende, flache Nadeln, sie ist farblos mit schwach gelblichem Schimmer. Erhitzt man nicht zu langsam, so schmilzt sie scharf bei 108° unter stürmischer Kohlensäure-Entbindung. Sie löst sich spielend in Alkohol, leicht in Äther und Essigsäure, mäßig leicht in Chloroform; schwerer wird sie von Benzol, kaum von kaltem Wasser und Ligroin aufgenommen.

Analyse.

0,1350 g Substanz gaben 0,3022 g CO_2 und 0,0500 g H_2O;
0,0840 g „ „ 5,7 ccm N; 15°; 757 mm.

	C	H	N
Ber. für $C_9H_7O_3N$	60,98	3,98	7,91 %
Gef.	61,05	4,14	8,01 %.

Molargewichtsbestimmung
(durch Titration).

0,1814 g Säure, in 18,38 ccm $^1/_{10}$ n NaOH und Wasser gelöst, verbrauchten beim Zurücktitrieren 8,34 ccm $^1/_{10}$ n HCl. Umschlag scharf.

Ber. für $C_9H_7O_3N$ $M = 177,1$
Gef. $M = 180,7$.

Silbersalz der Homanthroxansäure

0,4 g Säure werden mit 1,6 g Baryumkarbonat und 16 g Wasser ohne Erwärmung geschüttelt, bis Lösung erfolgt ist, durch ein Barytfilter gegossen und mit Silbernitrat versetzt. Das farblose Silbersalz fällt sofort kristallinisch aus; man wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure unter Lichtabschluß.

Das Salz ist licht- und luftempfindlich und läßt sich nicht umkristallisieren. Bei schwachem Erwärmen bräunt es sich, bei stärkerem verpufft es schwach. In Ammoniak und verdünnter Salpetersäure löst es sich leicht.

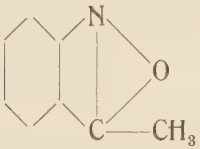
0,2189 g Substanz gaben 0,0835 g Ag.

	Ag
Ber. für $C_9H_6O_3NAg$	38,00 %
Gef.	38,15 %.

Dekarboxylierung der Homanthroxansäure.

Methylanthroxan

(*Jz*-Methyl-β,γ-benzisoxazol)



0,5 g Säure werden im Ölbad vorsichtig auf 110° erwärmt; sobald die erste stürmische Gasentwicklung vorüber ist, erhitzt man noch einige Minuten auf 120°. Es hinterbleibt fast reines Methylbenzisoxazol als dünnflüssiges, kaum gefärbtes Öl, das im Kältegemisch vollständig erstarrt. Es mischt sich nicht mit Petroläther, löst sich weder in Alkalien noch verdünnten Säuren und reduziert Fehlings Reagens beim Kochen; mit Wasserdampf ist es flüchtig. Beim Überhitzen mit Luft bildet es Indigo.

Zur Gewinnung des Quecksilber-Doppelsalzes wurde das Öl mit wenig Alkohol verdünnt und alkoholische Sublimatlösung zugefügt. Aus Benzol umkristallisiert, schmolz das Salz unter Schwärzung bei 168° [Bamberger[1]) 169,5°]; eine Mischprobe mit einem aus Acetophenon bereiteten Präparat gab keine Depression.

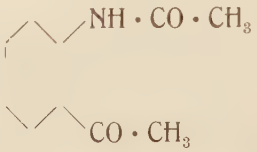
0,1940 g Substanz gaben 3.85 ccm N; 15°; 755 mm.

	N
Ber. für $C_8H_7ON + 1,5\ HgCl_2$	2,60 %
Gef.	2,34 %.

[1]) Berl. Ber. **36,** 1617 (1903).

Methylbenzisoxazol entstand ferner beim Erhitzen der Homanthroxansäure mit Wasser und Säuren, sowie bei Acylierungsversuchen.

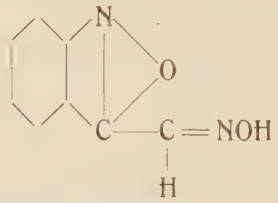
o-Acetamino-Acetophenon



2 g Quecksilbersalz wurden mit Chlorkalium im Dampfstrom zerlegt, das durch Ätherextraktion zurückgewonnene Öl in konzentrierter Salzsäure gelöst und mit Zinnchlorür heiß reduziert. Beim Abkühlen kristallisierte das Zinndoppelsalz des Aminoketons aus. Es wurde in Wasser und etwas HCl gelöst und mit Acetanhydrid geschüttelt. Die erhaltene Acetylverbindung schmolz nach dem Umkristallisieren aus Ligroin bei 75°—76°. (Literaturangaben schwanken zwischen 76° und 77°.)

Isonitrosierung der Homanthroxansäure.

Anthroxan-Aldoxim



I. Aus Homanthroxansäure.

Man löst 0,4 g Säure in etwa 9 ccm 2,5prozentiger Lauge, fügt eine Lösung von 0,3 g Natriumnitrit in wenig Wasser hinzu und läßt tropfenweise in verdünnte Schwefelsäure fließen. Es scheiden sich bald Kristalle ab, die man unter öfterem Umrühren noch einige Stunden in der Flüssigkeit beläßt. Man filtriert erst, wenn sich der Niederschlag vollkommen abgesetzt hat. Das mit Wasser gewaschene, scharf abgesaugte Rohprodukt löst man in wenig lauwarmem Alkohol,

behandelt mit Tierkohle und spritzt mit dem doppelten Volum Wasser aus. Ausbeute etwa 70% d. Th.

Das Aldoxim bildet lange, farblose Nadeln, die nach schwachem Sintern bei 172°—173° unter Rotfärbung schmelzen. Es löst sich leicht in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Chloroform und Benzol, schwer in Wasser und Ligroin. Aus Benzol sowie aus Wasser kristallisiert es prachtvoll, doch scheint beim Kochen spurenweise Zersetzung stattzufinden (Sinken des Schmelzpunktes). Die oben angegebene Reinigungsmethode ist demnach vorzuziehen.

Von Alkali wird das Oxim leicht, von Soda schwerer mit schwach grünlicher Farbe gelöst; Eisenchlorid gibt keine Färbung, die Liebermannsche Reaktion bleibt aus.

Analyse.

I. 0,1730 g Substanz gaben 0,3774 g CO_2 und 0,0650 g H_2O;
II. 0,1395 g „ „ 0,3036 g CO_2 und 0,0508 g H_2O;
III. 0,1272 g „ „ 19,2 ccm N; 15°; 749 mm.

		C	H	N
Ber. für $C_8H_6O_2N_2$		59,23	3,73	17,29%
Gef.	I.	59,50	4,20	III. 17,63%.
	II.	59,36	4,07	

Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure tritt zuerst Lösung, dann intensive Rotviolettfärbung ein, beim Erkalten scheidet sich ein komplexer Farbstoff ab; das Filtrat reduziert Fehlings Lösung in der Kälte. Der Farbstoff scheint mit demjenigen identisch zu sein, welchen man beim Erhitzen des Anthroxan-Aldehyds mit verdünntem Ammoniak und einer Spur Zinkstaub erhält.[1])

II. Aus Anthroxan-Aldehyd.

Der hierzu notwendige Aldehyd wurde auf folgendem Wege dargestellt. Zunächst wurde o-Nitrobenzaldehyd mit

[1]) Berl. Ber. **16**, 2223 (1883).

Aceton kondensiert[1]), das erhaltene o-Nitrophenylmilchsäure-Methylketon wurde sodann nach Einhorn und Gernsheim[2]) zur o-Nitrophenyl-Oxyakrylsäure oxydiert und diese schließlich nach der Methode von Schillinger und Wleügel[3]) (durch Erhitzen mit Eisessig und nachfolgende Dampfdestillation) in Anthroxan-Aldehyd übergeführt. Dieser zeigte die angegebenen Eigenschaften und schmolz bei 73° (S. u. W.: 72,5°).

0,3 g Aldehyd wurden in der erforderlichen Menge (etwa 40 g) siedenden Wassers gelöst und ein geringer Überschuß salzsauren Hydroxylamins in Lösung zugefügt. Die Kristallisation begann sofort und wurde beim Erkalten vollständig.

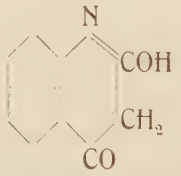
Das wie unter I. gereinigte Aldoxim hat denselben Schmelzpunkt, die Mischung gibt keine Depression; auch beim Kochen mit Salzsäure zeigt es dasselbe Verhalten wie das aus Homanthroxansäure gewonnene Produkt.

0,1015 g Substanz gaben 15,4 ccm N; 18°; 747 mm.

	N
Ber. für $C_8H_6O_2N_2$	17,29%
Gef.	17,49%.

Reduktion der Homanthroxansäure.

γ-Ketohydrokarbostyril



0,5 g Homanthroxansäure werden in überschüssigem Ammoniak gelöst und bei Zimmertemperatur allmählich mit einer konzentrierten Lösung von 1,75 g Eisenvitriol versetzt. Die Reduktion erfolgt momentan, ihr Ende ist an dem Aus-

[1]) v. Baeyer, Drewsen, Berl. Ber. **15,** 2857 (1882); D. R. P. 146294.
[2]) Ann. **284,** 135 (1895).
[3]) Berl. Ber. **16,** 2222 (1883).

bleiben des Farbenumschlags leicht zu erkennen. Nach kurzem Stehen saugt man ab. Durch Ansäuern des Filtrats mit Essigsäure fällt das Reduktionsprodukt kristallinisch aus; auf dem Filter wird es gut mit Wasser und lauwarmem Alkohol gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig ist es rein. Ausbeute fast quantitativ.

Das Ketohydrokarbostyril bildet dann kleine, büschelig verwachsene, sechsseitige Blättchen, ist farblos und besitzt seidigen Glanz. Es zersetzt sich erst oberhalb 330° unter Schmelzerscheinungen. (Der genaue Schmelzpunkt ist von St. v. Niementowski[1]) zu 355° ermittelt worden).

Der Angabe von Baeyer und Bloem[2]), daß die Verbindung „in den gebräuchlichen indifferenten Lösungsmitteln so gut wie unlöslich" sei, sind die meisten späteren Autoren gefolgt; sie ist aber etwas übertrieben. In reinem Zustande kristallisiert das Styril leicht aus Eisessig, weniger gut aus Nitrobenzol und Alkohol; auch von Wasser und Anilin wird es in der Siedehitze merklich gelöst. Friedländers und Weinbergs Angabe, daß es aus konzentrierter Salzsäure umkristallisiert werden könne,[3]) ist nicht exakt; man erhält hierbei das salzsaure Salz, das erst beim Waschen mit Wasser wieder zerlegt wird. (Vgl. S. 56).

Analyse.

0,1398 g Substanz gaben 0,3450 g CO_2 und 0,0582 g H_2O;
0,1275 g „ „ 9,2 ccm N; 15°; 759 mm.

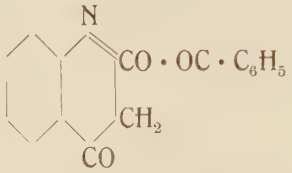
	C	H	N
Ber. für $C_9H_7O_2N$	67,04	4,38	8,70%
Gef.	67,30	4,66	8,54%.

Reduziert man Homanthroxansäure mit Zinkstaub und Essigsäure, so erhält man ebenfalls Ketohydrokarbostyril, bei Anwendung von Zinnchlorür und Salzsäure ein Zinndoppelsalz desselben.

[1]) Berl. Ber. **40**, 4289 (1907).
[2]) Berl. Ber. **15**, 2151 (1882).
[3]) Berl. Ber. **15**, 2683 (1882).

Zum Vergleich wurde das Styril nach v. Baeyer und Bloem (l. c.) aus o-Nitrophenylpropiolsäure über die Aminosäure hergestellt. Bei der Reduktion der Nitrosäure muß man darauf achten, daß weder vom Ammoniak, noch vom Eisensalz ein größerer Überschuß angewandt wird, da man sonst leicht ein eisenhaltiges Produkt bekommt. Bei der Umlagerung der Aminosäure erhält man zunächst das schwefelsaure Salz des Styrils, das man besser als mit Wasser folgendermaßen zerlegt: Man wäscht mit Schwefelsäure 1:2, saugt gut ab, löst in absolutem Alkohol, filtriert rasch und führt durch Reiben die Kristallisation herbei (vgl. S. 56).

γ-Keto-Benzoylhydrokarbostyril



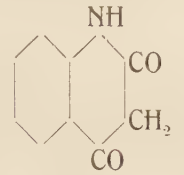
0,6 g Styril werden in 15 g Pyridin suspendiert und 1,5 g (3 M.-G.) Benzoylchlorid tropfenweise, aber ohne Kühlung zugegeben. Das Styril geht hierbei allmählich in Lösung. Nach dem Stehen über Nacht gießt man in verdünnte Schwefelsäure, wäscht den entstehenden Niederschlag mit Wasser und stark verdünnter Lauge, trocknet und kristallisiert aus Benzol. Ausbeute sehr gut.

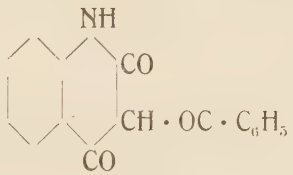
Das Keto-Benzoylhydrokarbostyril bildet farblose, zentrisch gruppierte, feine, weiche Nadeln, die bei 220°—221° anscheinend unzersetzt schmelzen; kurz vorher sintern sie ein wenig. Benzol, Chloroform, Eisessig, Acetanhydrid und Aceton lösen ziemlich leicht, Alkohol, Wasser und Ligroin schwer. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird der Stoff nicht aufgenommen.

Die Benzoylgruppe haftet nicht sehr fest; beim Erwärmen mit Phenylhydrazin und Alkohol wird sie leicht abgespalten. Mäßig konzentrierte Lauge wirkt schon in der Kälte verseifend, weshalb die Benzoylierung in alkalischer Lösung schlechte

Ausbeuten liefert. Läßt man das Benzoylstyril mit 10prozentiger NaOH einige Zeit in Berührung, so verwandeln sich die weichen, feinen Nadeln in harte, derbe Blättchen von Ketohydrokarbostyril-Natrium (s. u.).

Infolge dieses Verhaltens könnte man vermuten, daß der Acylverbindung die Laktamform des Styrils (I) zu Grunde liege und das Benzoylradikal in die azidifizierte Methylengruppe eingetreten sei (II).

I. 

II. 

Die Substanz wäre dann in Analogie zu setzen mit den von Heller und Langkopf[1]) beschriebenen Derivaten des Triketohexamethylens, denen sie tatsächlich in mancher Hinsicht ähnlich ist. Gestützt wird diese Auffassung durch den Umstand, daß Hydroxyle im Pyridinkern des Chinolins oft schwer, manchmal gar nicht acylierbar sind.[2]) Im Widerspruch damit steht jedoch die Unlöslichkeit des Benzoylstyrils in Alkali und das Ausbleiben einer Färbung mit $FeCl_3$ (cf. Heller l. c.).

0,1588 g Substanz gaben 7,4 ccm N; 15°; 746 mm.

	N
Ber. für $C_{16}H_{11}O_3N$	5,28%
Gef.	5,42%.

Natriumsalz des γ-Ketohydrokarbostyrils

Löst man das Styril in wenig 10prozentiger, kohlensäurefreier Natronlauge bei Wasserbad-Temperatur, so scheidet sich beim Erkalten das Natriumsalz in farblosen, starkglänzenden, derben Blättchen ab. Man sammelt diese auf einem gehärteten Filter

[1]) Berl. Ber. **42**, 2736 (1909).

[2]) Vgl. z. B. Ellinger, Riesser, Berl. Ber. **42**, 3336 (1909).

und wäscht mit absolutem Alkohol bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion.

Das Salz enthält 4 Moleküle Kristallwasser; es verwittert schon an der Luft. Beim Erhitzen gibt es sein Wasser vollständig ab, ohne zu schmelzen. Gegen 300° beginnt es sich zu färben. Es löst sich leicht in Wasser, schwer dagegen in Natronlauge, Alkohol, Aceton. Die wässrige Lösung reagiert alkalisch und gibt mit $AgNO_3$ das bekannte Silbersalz des Styrils.

Analyse:

0,2039 g lufttrockene Substanz, bei 120° getrocknet, verloren 0,0569 g;

0,2039 g (= 0,1470 g wasserfreie) Substanz gaben 0,0560 g Na_2SO_4.

	H_2O	Na
Ber. für $C_9H_6O_2NNa$, $4H_2O$	28,24	9,04%
Gef.	27,90	8,91%.

	Na
Ber. für $C_9H_6O_2NNa$	12,59%
Gef.	12,35%.

Salzsaures Salz des γ-Ketohydrokarbostyrils

Man erhält das Salz in schönen, farblosen Nadeln, wenn man das Styril aus heißer konzentrierter Salzsäure umkristallisiert. Nach dem Waschen mit wenig Säure macht man lufttrocken.

Durch Wasser wird das Salz momentan zerlegt; die klaren Nadeln trüben sich, und im Filtrat lassen sich reichliche Mengen HCl nachweisen; beim Erwärmen wird die Spaltung quantitativ. In absolutem Alkohol löst es sich jedoch spielend auf, und erst nach einiger Zeit tritt Dissoziation und Abscheidung der freien Base ein. Diese Eigenschaft läßt sich vorteilhaft zur Reinigung des Styrils benutzen. (Vgl. S. 54.)

Den Säuregehalt kann man leicht bestimmen, indem man das fein zerriebene Salz längere Zeit an feuchter Luft (Nähe

des Wasserbads) stehen läßt und sodann ins Vakuum über Natronkalk bringt.

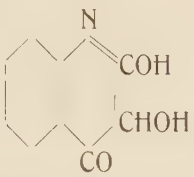
0,1163 g Substanz verloren 0,0217 g.

		HCl
Ber. für	$C_9H_7O_2N$, HCl	18,46%
	Gef.	18,66%.

Analoges Verhalten zeigen das schwefelsaure (S. 54) und jodwasserstoffsaure Salz (S. 59) des Ketohydrokarbostyrils. Das Zinndoppelsalz (S. 53) zerfällt in Berührung mit Wasser in Chlorzinn und Styril.

Umlagerung der Homanthroxansäure.

β-Oxy-γ-Ketohydrokarbostyril



2 g Homanthroxansäure werden mit 60 ccm 10prozentiger Salzsäure auf dem Wasserbad langsam angewärmt. Es tritt allmählich Lösung ein, und etwas Methylanthroxan scheidet sich ölig ab. Man gibt dann Tierkohle zu, erhitzt noch kurze Zeit und filtriert. Das Filtrat dampft man bei möglichst niedriger Temperatur stark ein und versetzt mit Wasser. Die abgeschiedene Substanz wird zunächst aus Soda + Salzsäure umgelöst und dann aus 50prozentiger Essigsäure kristallisiert. Ausbeute etwa 50% d. Th.

Analysenrein erhält man das umgelöste Präparat durch einmaliges Kristallisieren aus Alkohol, wobei aber fast die Hälfte in der Mutterlauge verbleibt.

Das Oxyketohydrokarbostyril bildet lange, farblose Nadeln, die bei 276° unter Zersetzung (Gasentwicklung) schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig und

heißer Essigsäure, sonst schwer. Von Wasser wird es in der Siedehitze merklich aufgenommen, von Salzsäure noch besser.

Mit Eisenchlorid gibt die wässrige oder alkoholische Lösung eine charakteristische, sehr beständige Violettfärbung.

Analyse.

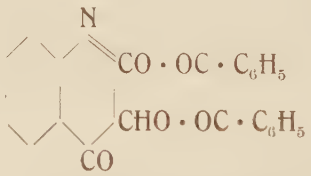
0,1524 g Substanz gaben 0,3398 g CO_2 und 0,0572 g H_2O;
0,1062 g „ „ 7,3 ccm N; 16,5°; 751 mm.

	C	H	N
Ber. für $C_9H_7O_3N$	60,98	3,98	7,91 %
Gef.	60,81	4,20	8,01 %.

Zum Vergleich wurde Trioxychinolin nach v. Baeyer und Homolka[1]) aus γ-Ketohydrokarbostyril dargestellt. Aus Essigsäure umkristallisiert, schmolz es bei ca. 300°. Die Benzoylverbindung konnte leicht in Pyridinlösung erhalten werden; sie bildete nach dem Umlösen aus Aceton-Wasser feine, weiche Nadeln, die bei 217° -218° ohne sichtbare Zersetzung schmolzen.

Versuche, die isomeren Formen ineinander überzuführen, blieben erfolglos.

Dibenzoat des β-Oxy-γ-Ketohydrokarbostyrils



Die Benzoylierung erfolgte glatt in Natronlauge mit 3 Mol.-Gew. Benzoylchlorid. Das Reaktionsprodukt wird am besten aus Aceton-Wasser umkristallisiert. Es bildet dann ungefärbte, feine, weiche, verfilzte Nadeln und schmilzt bei 216°—217° unter Zersetzung (Rotfärbung). Es ist schwer löslich in Alkohol, Wasser und Ligroin, ziemlich leicht in Chloroform, Benzol,

[1]) Berl. Ber. **16**, 2216—18 (1883).

Aceton, Eisessig und Essigester; aus Acetanhydrid kristallisiert es unverändert. Säuren und Alkalien lösen nicht.

Die Mischprobe mit der Benzoylverbindung des Trioxychinolins (s. o.) zeigte die Verschiedenheit der beiden Substanzen.

Analyse.

0,1549 g Substanz gaben 0,4053 g CO_2 und 0,0568 g H_2O;
0,2014 g „ „ 6,5 ccm N; 15°; 756 mm.

	C	H	N
Ber. für $C_{23}H_{15}O_5N$	71,66	3,92	3,64 %
Gef.	71,36	4,10	3,81 %.

Nebenher entsteht bei der Acylierung ein wenig Monobenzoat, das sich aber infolge seiner geringeren Löslichkeit in Aceton leicht von der Dibenzoylverbindung trennen läßt; es schmilzt etwas höher und ist alkalilöslich.

Reduktion des β-Oxy-γ-Ketohydrokarbostyrils

0,4 g Oxystyril werden mit ebensoviel rotem Phosphor und 3 g Jodwasserstoff (d = 1,96) eine Stunde unter Rückfluß und Feuchtigkeitsabschluß im Sieden erhalten. Man gibt dann das doppelte Volum heißen Wassers zu und filtriert rasch. Beim Erkalten scheiden sich schwach gelbe Nadeln ab, die sich als jodwasserstoffsaures γ-Ketohydrokarbostyril erweisen. Man saugt ab und löst in absolutem Alkohol, aus dem sich das freie Styril bald in seideglänzenden Blättchen rein abscheidet. Ausbeute gut.

Es zeigt alle charakteristischen Eigenschaften (Verhalten beim Erhitzen; allmähliche Blaufärbung der ammoniakalischen Lösung; Schmelzpunkt der Isonitrosoverbindung 208°, Mischprobe mit Typ 208°, Farbenreaktionen). Auch die Kristallisationsprobe ergab die Identität, sodaß von einer Analyse abgesehen werden konnte.

IV. Anhang:
Bromierung der o-Nitrophenylpropiolsäure.

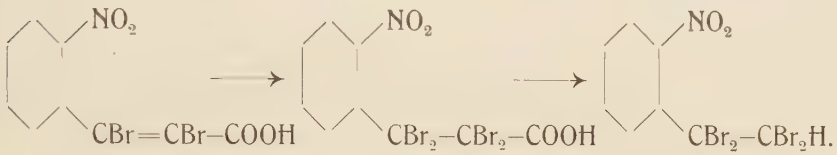
Da die Reduktion der Propiolsäure in essigsaurer Lösung unbefriedigende Resultate lieferte, so sollte versucht werden, durch Anlagerung von Brom an die dreifache Bindung, ähnlich wie bei der o-Nitrozimtsäure, einen glatteren Reaktionsverlauf zu ermöglichen.

Über die Halogenisierung der Propiolsäure ist folgendes bekannt: H. Ingle[1]) konstatierte, daß sie 2 Atome Jod absorbiert. James und Sudborough[2]) versuchten, dieses Additionsprodukt zu isolieren, was ihnen indessen wegen der Labilität desselben nicht gelang; sie gewannen stets das Ausgangsmaterial zurück. Bekannt ist jedoch die p-Nitrophenyl-Dibromakrylsäure, die Drewsen[3]) durch Einwirkung von Bromdampf auf die halogenfreie Säure erhielt.

Die Bromierung der o-Nitrophenylpropiolsäure verlief bei keiner der untersuchten Methoden glatt, sondern war immer mit einer teilweisen Verharzung der Substanz verbunden. Am größten war diese bei der Einwirkung von Bromdampf auf die trockene Säure, selbst in starker Verdünnung mit Luft; besser verlief die Reaktion in Benzol. In beiden Fällen gelang es, die erwartete o-Nitrophenyl-Dibromakrylsäure zu isolieren, doch war die Reindarstellung schwierig, da sie stets zu etwa 10% mit der (anscheinend isomorphen) o-Nitrozimtsäure verunreinigt war.

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **23**, 422 (Centr.-Bl. 1904, II, 508).
[2]) Journ. Chem. Soc. Lond. **91**, 1037 (Centr.-Bl. 1907, II, 528).
[3]) Ann. **212**, 157 (1882).

Interessant verläuft die Bromierung in Eisessig. Auch hier entsteht primär die Dibromsäure und läßt sich in geringer Menge nachweisen. Der Hauptanteil jedoch nimmt noch ein Molekül Brom auf und spaltet gleichzeitig — wahrscheinlich infolge der Überladung des α-Kohlenstoffs mit negativen Gruppen — Kohlendioxyd ab, sodaß o-Nitrophenyl-Tetrabromäthan resultiert:



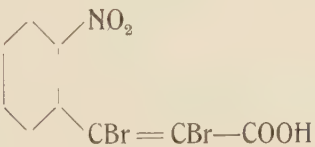
Dieser Reaktionsverlauf ist bemerkenswert, da o-Nitrophenylacetylen selbst kein Halogen addiert.[1])

Außerdem entsteht in Eisessig o-Nitrozimtsäure in noch größerer Menge als bei den anderen Bromierungsversuchen (etwa 15 % der theoretisch möglichen Ausbeute). Ihre Bildung wird erklärlich, wenn man dem — durch die partielle Verharzung entstehenden — Bromwasserstoff eine reduzierende Wirkung zuschreibt; die Zimtsäure selbst ist sehr schwer bromierbar, sodaß sie unter den eingehaltenen Bedingungen nicht weiter verändert wird.

Unveränderte Propiolsäure wurde nur in einem Falle, bei ungenügender Reaktionsdauer, gefunden.

Von einer Partialreduktion der Bromierungsprodukte wurde abgesehen.

o-Nitrophenyl-α, β-dibromakrylsäure
(o-Nitrodibromzimtsäure)



[1]) H. Ingle, loc. cit.

a) In Bromdampf.

Fein verteilte Propiolsäure (nicht über 1—2 g) wird der Einwirkung luftverdünnten Bromdampfes ausgesetzt, bis die Gewichtszunahme 2 Atomen Br entspricht. Die entstandene harzige Masse wird in wenig Äther gelöst, von etwas Nitrozimtsäure abfiltriert, der Äther etwa zur Hälfte eingedunstet und mit Benzol versetzt. Die abgeschiedene Bromsäure wird auf dem Filter mit Benzol gewaschen.

b) In Benzol.

2 g Propiolsäure werden in 16 g Benzol suspendiert und 4 g Brom unter gutem Rühren zugegeben. Nach dem Stehen über Nacht wird filtriert, mit Benzol gewaschen, in Äther gelöst und wie unter a) weiter behandelt.

Zur weiteren Reinigung löst man in Soda, filtriert und säuert sofort an. Alsdann kristallisiert man einmal aus Eisessig und mehrmals aus Toluol um (Kohlezusatz).

Die reine Dibromsäure bildet farblose, seideglänzende, sternförmig gruppierte Nadeln, die bei 222° unter Zersetzung (Rotfärbung, Aufschäumen) schmelzen. Sie wird ziemlich leicht aufgenommen von Alkohol, Aceton, Eisessig, etwas schwerer von Benzol und Toluol, schwer von Chloroform und Wasser, sehr schwer von Ligroin. Ihre Löslichkeitsverhältnisse stimmen mit denen der homologen Zimtsäure fast vollständig überein, wodurch eine Trennung von dieser schwierig und auf dem angegebenen Wege auch nur unter beträchtlichem Substanzverlust ausführbar ist.

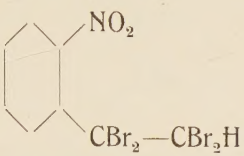
Analyse.

0,1685 g Substanz gaben 6,2 ccm N; 20°; 749 mm;
0,0959 g „ „ 0,1021 g AgBr [Pringsheim[1])].

	N	Br
Ber. für $C_9H_5O_4NBr_2$	3,99	45,56 %
Gef.	4,22	45,31 %.

[1]) Berl. Ber. **41**, 4267 (1908).

o-Nitrophenyl-α, β-tetrabromäthan



4,5 g gut zerriebene Propiolsäure werden in 18 g Eisessig suspendiert, 3,8 g Brom in ebensoviel Eisessig allmählich zugefügt und 2—3 Stunden unter häufigem Umrühren stehen gelassen. Zum Schluß wird gelinde erwärmt. Die Säure geht hierbei vollständig in Lösung, dafür scheidet sich ein Gemisch des bromierten Kohlenwasserstoffes mit o-Nitrozimtsäure aus. Dieses wird nach dem Absaugen mit Sodalösung digeriert. Aus dem Filtrat setzt man die Zimtsäure durch Ansäuern in Freiheit; sie zeigt nach dem Umkristallisieren alle charakteristischen Eigenschaften, so die Blaufärbung mit Schwefelsäure, und gibt keine Depression. Smp. 240°.

Der zurückbleibende Kohlenwasserstoff wird aus der 100fachen Menge Eisessig umkristallisiert. Ausbeute 15% d. Th.

Aus der Mutterlauge des Reaktionsgemisches fällt Wasser stark verharzte Nitrodibromzimtsäure und Nitrozimtsäure.

Das o-Nitrophenyl-Tetrabromäthan kristallisiert in Form von quadratischen, stark lichtbrechenden, glänzenden, gelben Plättchen, die scharf bei 186° unter Aufschäumen schmelzen. Es ist ziemlich leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer in Benzol und Essigester, schwer bis sehr schwer in Eisessig, Alkohol, Wasser, Ligroin. Von Alkalien und verdünnten Säuren wird es nicht aufgenommen; in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit intensiv gelber Farbe.

Analyse.

0,2053 g Substanz gaben 5,4 ccm N; 18°; 763 mm;
0,1060 g „ „ 0,1717 g AgBr (Pringsheim, l.c.).

	N	Br
Ber. für $C_8H_5O_2NBr_4$	3,00	68,50 %
Gef.	3,10	68,93 %.

Zusammenfassung.

1. Es werden eine Reihe orthosubstituierte Nitroverbindungen mit Zinkstaub und Essigsäure bezw. Ammoniak reduziert, in der Absicht, die Partialreduktion möglichst bei der Dihydroxylaminstufe aufzuhalten.

2. Bei der Reduktion des o-Nitrozimtaldehyds, o-Nitrophenylmilchsäure-Aldehyds und o-Nitro-β-Phenyl-α-Methylmilchsäurealdehyds polymerisieren sich die Zwischenstufen zu amorphen Substanzen, die Aminoverbindungen gehen in Chinolin resp. β-Methylchinolin über.

3. Für das letztere ist dadurch eine bequeme Synthese gegeben.

4. Reduktionsprodukte der o-Nitrozimtsäure und der o-Nitrophenyl-Dibrompropionsäure sind o, o'-Azoxyzimtsäure und o-Aminozimtsäure.

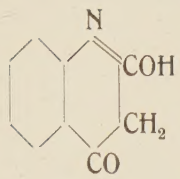
5. Die o-Nitrophenylpropiolsäure gibt bei der Reduktion neben o-Nitrozimtsäure ein Homologes der Anthroxansäure.

6. Die Homanthroxansäure liefert beim Schmelzen Methylbenzisoxazol (Methylanthroxan).

7. Durch salpetrige Säure wird sie in Anthroxan-Aldoxim übergeführt.

8. Bei der Reduktion gibt die Homanthroxansäure γ-Ketohydrokarbostyril; dieses ist identisch mit v. Baeyers „γ-Oxykarbostyril".

9. Auf Grund theoretischer Erwägungen und einer Reihe von Derivaten wird bewiesen, daß dem Styril nicht die v. Baeyersche Hydroxyl-, sondern folgende Ketonformel zukommt:



10. Beim Erhitzen mit Säuren lagert sich Homanthroxansäure in β-Oxy-γ-Ketohydrokarbostyril um.

11. Es werden Bromierungsversuche mit der o-Nitrophenylpropiolsäure angestellt.

12. In Benzol oder in Bromdampf gibt sie neben o-Nitrozimtsäure o-Nitrophenyl-Dibromakrylsäure.

13. In Eisessig entsteht außerdem o-Nitrophenyl-Tetrabromäthan.

Vita.

Am 13. Juli 1885 wurde ich, Franz Oskar Walter Tischner, zu Leipzig als Sohn des Kaufmanns Gustav Tischner geboren; ich wurde lutherisch getauft und erzogen. Von 1892 bis 1896 besuchte ich die III. Höhere Bürgerschule, von 1896 bis 1905 das städtische Realgymnasium in Leipzig. Nach bestandener Reifeprüfung leistete ich mein Dienstjahr im 106. Infanterie-Regiment ab und widmete mich sodann auf der Universität Leipzig dem Studium der Chemie.

Während meiner Studienzeit arbeitete ich praktisch im Laboratorium für angewandte Chemie, sowie im physikalischen Institut; ferner nahm ich im Sommer 1907 an einem Ferienkurs der Berliner Universität teil.

Meine Lehrer waren im besonderen die Herren Geh. Hofrat Prof. Dr. Beckmann und Privatdozent Dr. Heller, denen ich beiden zu großem Danke verpflichtet bin. Außerdem hörte ich Vorlesungen in Chemie noch bei den Herren Professoren und Dozenten Böttger, Deußen, Hantzsch, Lockemann, Ostwald, Rassow, Wagner, in verwandten Gebieten bei den Herren Correns, Credner, Dahms, Felix, O. Fischer, Fredenhagen, Liebmann, v. Oettingen, Pfeffer, Reinisch, Wiener, Zirkel. Allgemein bildende Vorlesungen hörte ich bei den Herren Köster, Lamprecht, Volkelt, Wundt.